

SÉRIE A, N° 2829

N° D'ORDRE :

3700

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉE JOHANNIN-GILLES

PREMIÈRE THÈSE :

ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET DE SCHUMANN
ÉTUDE DE LA VAPEUR D'EAU ET D'EAU LOURDE

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 6 Mai 1955, devant la Commission d'examen

M. E. DARMOIS, *Président*

M^{lle} CAUCHOIS

MM. A. KASTLER

B. VODAR

} *Examineurs*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-&-O.)

1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique	PETIT	T	Biologie maritime.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-physique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER	T	Physique du Globe.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
Jacques BOURCART..	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIO-CURIE...	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES	T	Recherches physiques.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Chimie physique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
WYART	T	Minéralogie.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
TEISSIER	T	Zoologie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	HOCART	T	Minéralogie.
PIVETEAU	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD	T	Mécanique générale.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH	T	Zoologie.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la physique.
KASTLER	T	Physique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
EPHROSSI	T	Génétique.	MALAVARD	T	Aviation.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique	BRELOT	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
MAX MORAND	T	Physique.	SOULAIRAC		Psychophysiologie.
SOLEILLET	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON	T	Astronomie.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	CHADEFAUD		Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
			SALEM		Mathématiques générales.
			ESCLANGON	T	Physique (P.C.B.).
			LELONG	T	Mathématiques générales.

Secrétaire Général Ch. MONIER

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ANDRÉE JOHANNIN-GILLES

PREMIÈRE THÈSE :

**ABSORPTION DANS L'ULTRA-VIOLET DE SCHUMANN
ÉTUDE DE LA VAPEUR D'EAU ET D'EAU LOURDE**

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 6 Mai 1955, devant la Commission d'examen

M. E. DARMOIS, *Président*

M^{lle} CAUCHOIS

MM. A. KASTLER

B. VODAR

} *Examineurs*

IMPRIMERIE L'UNION TYPOGRAPHIQUE

26, Rue Jules-Guesde

VILLENEUVE-SAINT-GEORGES (S.-&-O.)

1956

A MONSIEUR LE PROFESSEUR DARMOIS
Membre de l'Institut

Hommage respectueux et reconnaissant.



A MES PARENTS.

A MON MARI.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0054

ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET DE SCHUMANN

ÉTUDE DE LA VAPEUR D'EAU ET D'EAU LOURDE

Description d'un spectrographe à vide à prisme de Féry et d'un montage d'absorption dans l'ultraviolet de Schumann. Etude de la transparence, à différentes températures, des matériaux optiques utilisables dans cette région : quartz, corindon, F_2Ca , FLi , F_2Ba .

Une étude comparative de l'absorption, dans l'ultra-violet de Schumann, de la vapeur d'eau (à la température ordinaire et à température élevée) et de la vapeur d'eau lourde (à la température ordinaire) conduit à attribuer la bande de H_2O à 6,6 volts à une prédissociation par recouvrement successif de plusieurs états électroniques quantifiés par un continu de dissociation en $OH + H$.

Une discontinuité d'absorption observée dans l'ultraviolet extrême correspond sans doute au passage par le potentiel d'ionisation de l'électron $2a_1$ de H_2O .

INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont déjà signalé l'intérêt des travaux d'absorption dans la région de Schumann où se trouvent de nombreuses transitions électroniques ainsi que les difficultés expérimentales inhérentes à cette région et dont la plus évidente est la nécessité de travailler dans une enceinte sous vide.

On commence maintenant à compter un certain nombre d'études qualitatives d'absorption dans ce domaine spectral, mais peu d'études quantitatives des coefficients d'extinction.

Nous avons entrepris de réaliser un montage d'absorption analogue à ceux utilisés dans le visible ou l'ultraviolet proche, avec un système de réducteurs de flux et de lentilles focalisantes en fluorures, contenu entièrement dans une enceinte maintenue sous vide, les commandes et les réglages étant assurés de l'extérieur. Nous avons cherché à assurer la possibilité d'utiliser des cuves de grandes dimensions placées en cas de besoin dans des systèmes thermostatiques (fours ou cryostats).

Après une étude pratique de la transparence des matériaux optiques utilisables dans l'ultraviolet de Schumann, nous avons entrepris l'étude de l'absorp-

tion de l'eau dans cette région. Cette absorption est encore en effet très mal connue malgré son intérêt théorique (H_2O est un des principaux types de molécules triatomiques) et malgré son intérêt pratique en photochimie de la haute atmosphère (comme l'ont fait remarquer Bates et Nicolet [10] ce spectre continu d'absorption de H_2O s'ajoute au continu de Schumann-Runge de O_2 et empêche les radiations solaires de descendre bien en dessous de 100 kilomètres, vers 1759 Å).

Pour obtenir de nouvelles données nous permettant d'interpréter l'absorption de H_2O , nous avons étudié également, dans la même région, l'absorption de H_2O à haute température et de D_2O .

Dans le cadre de cette étude de H_2O , nous avons été amenée à étudier, de plus, l'absorption de H_2O dans l'ultraviolet très lointain (entre 200 et 500 Å).

A. — TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

I. — Principe de l'appareil

Le montage optique est un montage classique d'absorption en lumière convergente. La lumière issue de la source est focalisée par une lentille au centre de l'absorbant, puis par un achromat sur la

fente du spectrographe. Ce dernier est un appareil à prisme autocollimateur de Féry. La lumière ayant traversé la fente, pénètre dans le prisme à une

bant et l'achromat et d'autre part, le corps du spectrographe (fig. 3). Un système de pompage est placé sous le spectrographe.

II. — Montage optique

Spectrographe. — Le spectrographe [46] a été conçu en 1942 par M. Vodar et a été réalisé par les Etablissements Beaudoin que nous sommes heureux de remercier ici en la personne de M. Beaudoin. Nous remercions aussi tout particulièrement M. Gondet et M. Deboiset qui ont eu la charge de l'étude de l'appareil.

Le spectrographe est, à notre connaissance, le premier appareil à prisme autocollimateur de Féry [38] à optique de fluorure, destiné à l'étude de la région de Schumann. C'est dans un montage réalisé par Frerichs (il n'est signalé jusqu'à présent que par Bomke [17] qui en donne une description, mais ne mentionne aucune mesure) qu'on trouve pour la première fois l'emploi d'un prisme autocollimateur dans un spectrographe pour l'ultraviolet de Schumann. Frerichs utilise un montage de Littrow. Les rayons tombant à travers le collimateur sur le prisme sont réfléchis sur la face arrière du prisme. A la limite de la région de Schumann, on peut signaler le montage de Féry à optique de quartz utilisé par Dupuy [32] pour l'étude de la résonance de la vapeur de mercure excitée par la radiation 1849 et un montage que Harrison [57] compare au Féry et qui est constitué par un miroir concave placé dans un récipient d'eau, l'eau jouant le rôle de substance réfringente.

Les avantages du montage de Féry que nous avons adopté sont les suivants :

— la luminosité est supérieure à celle des appareils à réseau, exception faite des réseaux à concentration qui n'avaient pas encore été réalisés pour les courtes longueurs d'onde à l'époque où ce spectrographe a été conçu;

— pour un prisme d'angle donné, la dispersion est double par suite de l'autocollimation, puisque les rayons le traversent deux fois. La grande inclinaison de la plaque augmente également la dispersion. Celle-ci, qui est toutefois plus faible que pour le dispositif de Littrow est de 5 Å par mm entre 1 300 et 1 400 Å, de 6 Å entre 1 400 et 1 500 Å, de 7 Å entre 1 500 et 1 700 Å, de 12 Å entre 1 700 et 1 900 Å, la dispersion du fluorure de lithium croissant rapidement dans ce domaine lorsque la longueur d'onde diminue (à titre de comparaison, la dispersion d'un réseau de 570 traits par mm et 1 m de rayon de courbure est de 18 Å par mm dans le premier ordre);

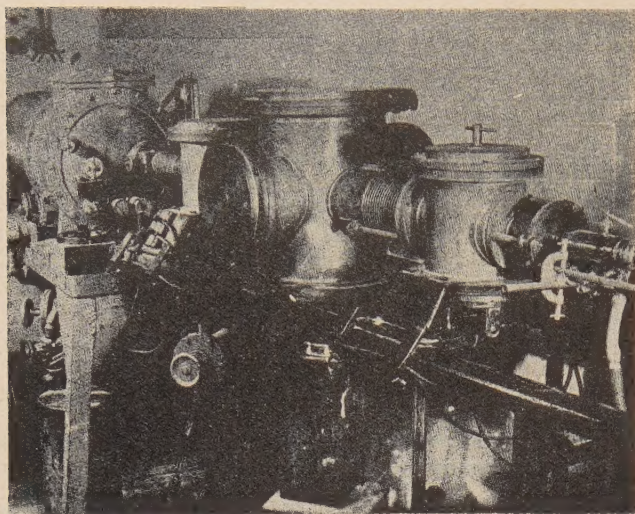


FIG. 1. — Ensemble de l'appareil.

incidence voisine de celle correspondant au minimum de déviation pour le prisme d'épaisseur double

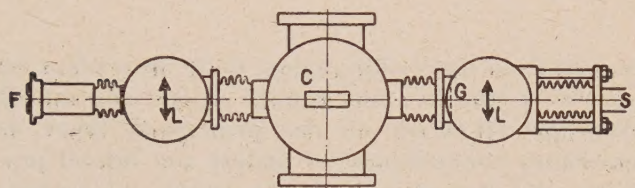


FIG. 2. — Tourelles.

C, Cuve d'absorption. F, Fente du spectrographe. G, Grille d'étalonnage. L, Lentilles. S, Source.

et se réfléchit sur la face arrière du prisme qui est recouverte d'une couche d'aluminium. La lumière réfléchie, une fois sortie du prisme, vient frapper

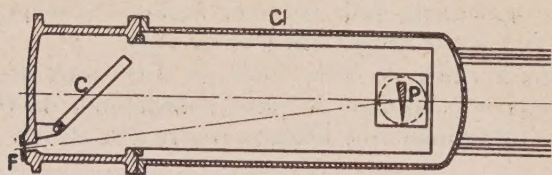


FIG. 3. — Corps du spectrographe.

C, Chassis. Cl, Cloche mobile. F, Fente. P, Prisme.

une plaque photographique placée à l'avant du spectrographe.

L'ensemble (fig. 1) est placé dans le vide. L'appareillage comporte d'une part trois tourelles (fig. 2) qui contiennent respectivement la lentille, l'absor-

— la lumière réfléchi sur la face avant est en dehors de la plaque et se trouve automatiquement éliminée;

— la lumière traverse une épaisseur de matière plus faible que dans un montage de Littrow puisque le dispositif de Féry supprime les lentilles.

L'inconvénient du montage de Féry est son astigmatisme.

Prisme. — Nous avons utilisé successivement deux prismes, l'un en fluorine naturelle provenant de la maison Halle, de Berlin, l'autre en fluorure de lithium Harshaw. Le fluorure de lithium présente l'avantage d'aller plus loin dans l'ultraviolet. On pourrait également envisager d'utiliser dans le Schumann des échantillons de quartz cristallisé soigneusement sélectionnés qui permettent d'atteindre une longueur d'onde de l'ordre de 1 500 Å.

Les faces arrières convexes des prismes ont été recouvertes d'une couche métallique réfléchissante déposée par évaporation dans le vide. Les données sur les pouvoirs réflecteurs dans l'ultraviolet de Schumann sont assez contradictoires. Les meilleurs réflecteurs, du moins sur la « face avant », semblent être l'aluminium et le platine [8, 78]. Nous avons adopté l'aluminium nous réservant d'essayer le platine par la suite. La valeur du dépôt réfléchissant dépend beaucoup du polissage du prisme. Un polissage défectueux entraîne des irrégularités dans la formation de la couche d'aluminium et il en résulte une diffusion gênante. Nous avons rencontré cette difficulté avec le premier prisme de fluorine naturelle. Les techniques de polissage du fluorure de lithium ne semblaient pas encore complètement au point et nous avons craint que cela ne constitue un écueil insurmontable à la réalisation d'un prisme de Féry dans l'ultraviolet de Schumann.

Le prisme est placé sur un support en bronze qui permet le réglage du parallélisme de l'arête du prisme et de la fente, au moyen d'une bille centrale, de deux vis et de deux ressorts de rappel. Le support est susceptible d'un mouvement de rotation autour d'un axe vertical et d'un mouvement de translation parallèle à l'axe du spectrographe. Ces mouvements sont commandés de l'extérieur du spectrographe par des rodages et les transmissions sont assurées au moyen de tiges à coulisse montées à cardan.

Plaques. — La plaque est placée dans un châssis situé sur un porte-châssis à l'avant du spectrographe. L'inclinaison du châssis sur l'axe du spectrographe est commandée par un rodage.

La plaque de format 9×12 peut recevoir 26 spectres. Une fente pratiquée dans le porte-

châssis limite l'arrivée de la lumière sur la plaque. Un rodage commandé de l'extérieur et muni d'un compteur de tours permet de déplacer verticalement la plaque devant la fente et de compter le nombre de poses. Un rodage commande, aussi de l'extérieur, un obturateur constitué par un volet se déplaçant devant la fente. Les transmissions des mouvements commandés par ces rodages sont réalisées au moyen de tiges à coulisse montées à cardan.

Les plaques utilisées sont des plaques Guillemot superfulgur, anti-halo, sensibilisées avec une solution à 2 % de salicylate de sodium dans l'alcool méthylique, ou des plaques Hilford Q₁. Toutefois, ces dernières sont beaucoup moins rapides.

Sources. — La source est, soit une lampe à hydrogène (ou à anhydride carbonique) du type Chalonge, soit une étincelle dans le vide du type étincelle de Millikan, soit une étincelle dans l'azote du type Servant. Les deux dernières ont été utilisées pour le réglage de l'appareil, la première seule donnant un fond continu jusqu'à 1 650 Å pour les mesures d'absorption.

La chambre à étincelles est alimentée par un transformateur donnant une tension de l'ordre de 20 000 volts et un condensateur de 0,01 microfarad en parallèle avec l'étincelle.

Pour la lampe Servant, nous utilisons le même transformateur et un condensateur de quelques centièmes de microfarads. Les électrodes sont en tungstène et la pression de l'azote dans la lampe, $1/3$ d'atmosphère.

La lampe de Chalonge est alimentée par un transformateur donnant au secondaire une tension de 2 000 volts. On peut faire varier l'intensité du courant de 50 à 250 mA, à l'aide d'une self réglable.

La lampe est raccordée à la première tourelle par un rodage conique graissé. Ce rodage est terminé par une fenêtre de fluorine et nous avons placé à l'intérieur de la lampe un cône de verre destiné à limiter, au cours des décharges, les projections susceptibles de salir la lampe. Un piège à air liquide, placé dans le corps de la lampe, condense, pendant les décharges dans l'hydrogène, le dégazage et le CO₂ résiduel.

Lentilles. — Les lentilles sont placées dans les tourelles. Dans la première se trouve une lentille de fluorine biconvexe dont les deux rayons de courbure, égaux à 217 mm, ont été calculés pour focaliser exactement à 1 650 Å. Dans la troisième, se trouve un achromat fluorine-fluorure de lithium calculé pour des longueurs d'onde de 1 450 Å et 1 850 Å. Il se compose d'une lentille convergente

de fluorure de lithium dont les deux rayons de courbure sont égaux à 45,7 mm et d'une lentille divergente de fluorine dont les rayons de courbure sont 45,7 mm et 141 mm. Le diamètre des lentilles est 25 mm. Elles sont maintenues dans des barillets de laiton composés de deux pièces qui peuvent coulisser l'une par rapport à l'autre et qui permettent de faire subir aux lentilles des mouvements de translation parallèle à l'axe de l'appareil ou de rotation autour de cet axe au moyen du dispositif suivant. Sur la partie inférieure des tourelles et à l'intérieur sont placées des collerettes percées de trous qui permettent de fixer les supports de lentilles à l'aide de vis. Les supports eux-mêmes sont formés de deux branches qui se terminent par une couronne de laiton percée de trois trous taraudés dans lesquels se déplacent trois tiges filetées. Ces tiges, dont les pointes viennent s'emboîter dans un sillon du barillet, permettent de déplacer le barillet dans le plan de la figure et perpendiculairement à ce plan.

Réducteurs de flux. — Pour l'étalonnage des densités optiques, nous avons utilisé un système de cinq grilles constituées par une ou deux trames croisées de fils de laiton, maintenues rectilignes et parallèles dans une monture métallique. Ces grilles

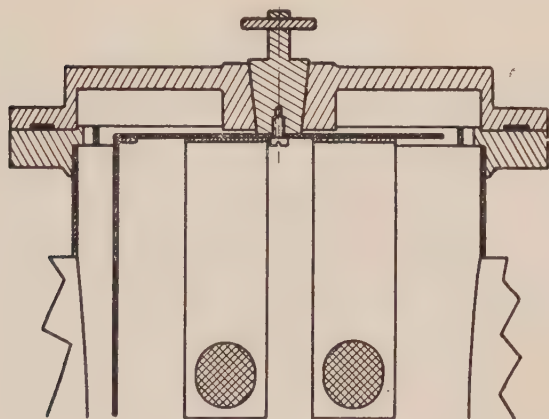


FIG. 4. — Porte-grilles.

ont été noircies à l'aide d'une solution saturée de carbonate de cuivre dans l'ammoniaque. L'ouverture de chacune de ces grilles est circulaire, de diamètre utile 20 mm. L'étalonnage⁽¹⁾ de ces grilles a été fait à l'aide d'un monochromateur double à prismes de Cornu et miroirs spécialement construit pour la photométrie [143].

(1) Nous remercions les travailleurs de l'Institut d'Optique qui ont bien voulu se charger de cet étalonnage.

Les grilles sont placées dans la première tourelle, sur un cylindre vertical fixé sur une plaque tournante (fig. 4) qui se manœuvre de l'extérieur à



FIG. 5. — Spectres.

l'aide d'un rodage graissé. L'arrêt en position correcte des grilles est assuré par un encliquetage.

La figure 5 donne un exemple de spectres obtenus avec différents temps de pose.

III. — Montage de vide

Spectrographe. — Le spectrographe (fig. 3) se compose de deux parties.

Une partie avant sur laquelle se trouvent la fente et les différents rodages contient le porte-châssis et, par l'intermédiaire d'un tube de fort diamètre, porte le prisme et son support.

Une partie arrière, en forme de cloche, est mobile sur des rails. L'ensemble a une longueur d'environ un mètre, un diamètre de 35 cm. Il repose sur un bâti rigide fait de cornières. La tête de l'appareil est en bronze, la cloche en fer. La mauvaise qualité des matériaux disponibles au moment de la fabrication de l'appareil qui a coïncidé avec la fin de la guerre était telle que nous avons eu beaucoup de difficultés de fuites et de dégazage. L'appareil n'est maintenant parfaitement étanche qu'après avoir été recouvert de peinture et de vernis celluloseux.

Un flasque placé au-dessus de la tête du spectro-

graphe permet d'introduire le châssis dans le porte-châssis.

Un flasque relie le spectrographe au système de pompage secondaire.

Un flasque porte la fente et un dispositif de réglage de la fente.

Un flasque latéral permettrait l'installation éventuelle d'une deuxième fente pour un montage de Littrow et une réflexion à 45° .

Des rodages permettent le réglage du prisme et du châssis et l'obtention des spectres.

D'autres rodages portent respectivement un voyant à décharge, une jauge à ionisation, un piège à air liquide en verre.

Un robinet graissé permet d'isoler le spectrographe du système de pompage primaire.

Un robinet à pointeau joue le rôle de rentrée d'air.

Tous les rodages sont graissés ou picéinés. L'étanchéité des contacts entre flasques est assurée par des joints de caoutchouc plats ou toriques.

Réglage de la fente. — Nous avons rapidement jugé utile de pouvoir régler à volonté de l'extérieur la largeur de la fente. Le dispositif que nous avons

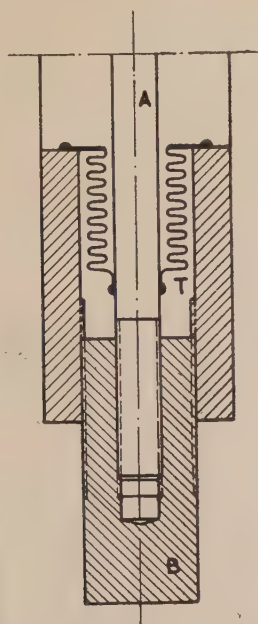


FIG. 6. — Réglage de la fente.

fait construire à cet effet [47] se réduit à l'ensemble d'un tuyau flexible T et de deux pièces filetées A et B, monté dans l'épaisseur d'une collerette de 15 mm (fig. 6).

Le tuyau flexible de 9 mm de diamètre extérieur cumule trois fonctions :

a) Il assure l'étanchéité de la transmission. Il est,

à cet effet, soudé à l'étain d'abord sur la tige A, puis sur le corps de l'appareil.

b) Par sa grande rigidité en ce qui concerne les rotations autour de son axe, rigidité due en partie à un bon guidage et par sa flexibilité axiale, il ne permet à la pièce A que des mouvements de translation et lui interdit tout mouvement de rotation.

c) Etant par construction soudé en extension, il rattrape le jeu des filetages, ce qui évite tout déplacement lors de la mise sous vide. Il est à signaler, à ce sujet, que la fermeture de la fente se produit sous l'action d'un ressort qui contribue, lui aussi, au rattrapage des jeux et qui élimine le risque d'écrasement des lèvres de la fente, à fond de course.

La pièce A, de 6 mm de diamètre, est filetée au pas de 90. La pièce B, de 10 mm, est filetée intérieurement au pas de 90 et extérieurement au pas de 100, tous ces pas étant « à droite ».

Le fonctionnement est le suivant : une rotation d'un tour de B le fait avancer de 1 mm par rapport au corps de l'appareil et la pièce A, avançant de 0,90 mm à l'intérieur de B, avance donc de 0,10 mm par rapport au corps.

Les avantages de ce mécanisme sont le faible encombrement, la simplicité de construction, le fait que le mécanisme est extérieur à l'enceinte sous vide et l'étanchéité totale.

Un viseur grossissant est monté sur la vanne qui sépare le spectrographe des tourelles et permet de contrôler les déplacements de la fente. Pour mettre en évidence les radiations de courtes longueurs d'onde et permettre un premier réglage approximatif du spectrographe dans l'ultraviolet de Schumann, la région avoisinant la fente a été recouverte d'une poudre fluorescente.

Tourelles. — Les trois tourelles (fig. 2) sont en tôles de laiton assemblées par brasure. L'étamage des brasures assure l'étanchéité totale.

La première porte, à l'une de ces extrémités, le système de réglage de l'orientation de la lampe à hydrogène déjà décrit et, à l'autre, un flasque latéral.

La seconde comporte, à chaque extrémité, de grosses membranes thermostatiques et des flasques verticaux.

La troisième se termine d'un côté par un flasque vertical, et de l'autre, par une petite membrane et une vanne que nous décrirons plus loin et qui vient s'appliquer contre le système de réglage de la fente.

Les trois tourelles sont assemblées par les différents flasques, sur un bâti de tubes décrits précédemment. Bien que les tourelles soient fixées rigidement sur ce bâti à l'aide d'étriers, il a été nécessaire, pour éviter la déformation sous l'action de la

pression atmosphérique des grosses membranes thermostatiques de la tourelle centrale, de les maintenir en position, une fois tous les réglages terminés, par des systèmes de tiges rigides.

Nous avons cherché à restreindre au minimum les dimensions des tourelles extrêmes qui ont 160 mm de diamètre et 200 mm de hauteur. Pour la tourelle centrale, au contraire, nous avons voulu un grand volume pour pouvoir y placer facilement des appareils de grand encombrement, tels que cuves relativement longues, fours, cryostats ou même bombes pour des études à haute pression. Cette tourelle peut se mettre dans deux positions à angle droit et est constituée de deux cylindres emboîtés l'un dans l'autre à angle droit, de diamètres et hauteurs respectifs 200 et 380 mm et 250 et 340 mm.

La première tourelle porte aussi deux flasques horizontaux. L'un placé au-dessus de la tourelle porte un rodage graissé qui permet de manœuvrer le système de grilles d'étalonnage optique. L'autre porte un voyant à décharge et une jauge à vide de Penning.

La seconde porte quatre flasques à angle droit qui permettent l'introduction de l'absorbant dans la tourelle. L'un des flasques porte en son centre un rodage graissé fixé sur une collerette réglable en position au moyen d'une membrane thermostatique et d'un système de trois tiges filetées. La cuve communique par là avec l'extérieur et sa position est réglée avec celle de la collerette. Le même flasque porte également huit entrées de courant.

La troisième porte deux flasques horizontaux. L'un en dessous de la tourelle porte le départ de deux canalisations à vide qui se terminent par des collerettes fixées sur les vannes qui permettent d'isoler les tourelles du pompage primaire et du pompage secondaire. L'étanchéité des raccords entre flasques est assurée par des joints de caoutchouc plats ou toriques encastrés dans des gorges.

Pompes. — Un schéma du système de pompage est donné dans la figure 7.

La pompe primaire est une pompe rotative à palettes, à deux étages, modèle BL 14 de la Compagnie de Radiologie. Elle permet d'atteindre un vide limite de 10^{-3} millimètres de mercure. Son débit est 14 m³ heure.

Les pompes secondaires se composent d'un groupe de pompage CH 35 de la Compagnie de Radiologie comprenant une pompe à diffusion de vapeur de mercure de débit 20 litres seconde, s'amorçant à 15 mm de mercure et une pompe à diffusion de vapeur d'huile de débit 60 litres seconde s'amorçant

à 10^{-1} mm de mercure. La condensation des vapeurs est assurée par une circulation d'eau. Les huiles utilisées ont été successivement le phtalate de butyle et l'huile de silicone. Un dispositif de sécurité de la

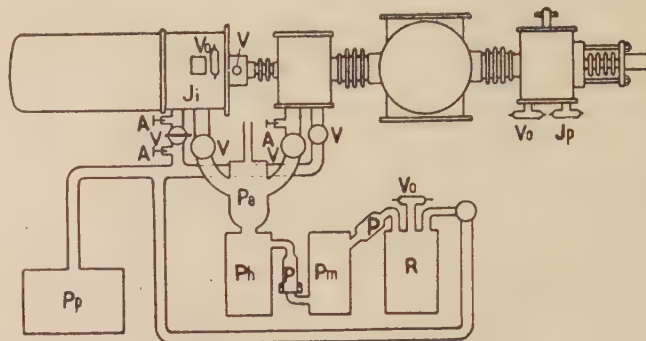


FIG. 7. — Schéma de l'installation de pompage.

A, Rentrées d'air. Ji, Jauge à ionisation. Jp, Jauge Penning. P, Piège à mercure. Pa, Piège à air liquide. Ph, Pompe à diffusion d'huile. Pm, Pompe à diffusion de mercure. Pp, Pompe primaire à palettes. V, Vannes. Vo, Voyants.

Compagnie de Radiologie coupe automatiquement le courant dans les pompes si la circulation d'eau vient à s'arrêter.

Pièges. — Deux pièges à tournure de cuivre sont placés de chaque côté de la pompe à diffusion de

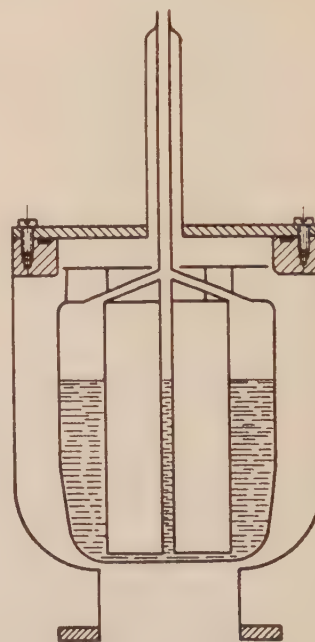


FIG. 8. — Piège à air liquide.

vapeur de mercure, l'un du côté primaire, l'autre du côté pompe à diffusion de vapeur d'huile.

Un piège à air liquide en verre est fixé sous le

spectrographe. Il avait surtout son utilité avant l'installation d'un piège métallique; il aide néanmoins à vérifier l'étanchéité du spectrographe.

Nous avons fait réaliser successivement deux pièges métalliques à air liquide. Le premier comportait une enveloppe d'acier ordinaire et un récipient d'air liquide en maillechort. L'exécution de ce piège fut défectueuse et il fallut des couches de peinture successives pour le rendre étanche. Nous en avons alors fait réaliser un deuxième (fig. 8) d'un encombrement plus réduit et entièrement en cuivre. Ce piège présente plusieurs avantages :

1° il offre une grande surface de refroidissement par rapport à un faible volume;

2° d'une construction assez légère (le corps est en feuille de cuivre de 3/10 de mm d'épaisseur), il permet d'atteindre rapidement l'équilibre de température;

3° on peut le placer directement au-dessus de la pompe à diffusion d'huile car il est d'une hauteur assez faible et les sorties sont placées assez bas;

4° les deux premiers avantages entraînent une consommation en air liquide réduite.

Le piège a la forme d'une couronne cylindrique qui est reliée à un tube central par lequel on introduit l'air liquide par deux petits tubes transversaux, l'un en haut pour l'évacuation de l'air au moment du remplissage ou de l'évaporation de l'air liquide, l'autre en bas pour amener l'air liquide. Ces tubes sont en maillechort de 0,1 mm d'épaisseur. A la partie supérieure du tube central, se trouve soudé un écran de cuivre refroidi par contact. Le contact est assuré au moyen de quatre ailettes de cuivre.

L'enveloppe extérieure en cuivre est fixée sur la pompe par une collerette maintenue par six vis. L'étanchéité du joint est assurée par picéinage. La partie supérieure est fermée par une collerette munie d'un joint de caoutchouc. Le piège communique avec les tourelles et le spectrographe par deux tubes de laiton terminés par des membranes thermostatiques et des collerettes fixées par des vis sur les vannes, l'étanchéité étant assurée par un joint de caoutchouc. Il est facile de vérifier que, dans le passage à travers le piège, les molécules gazeuses ne peuvent pas frapper de paroi non refroidie, ni passer directement de l'entrée à la sortie sans subir le trajet entre les parois froides de la cheminée centrale.

Vannes. — Deux vannes à membrane de néoprène, à voie de 25 mm, fournies par la maison Edwards, isolent les tourelles d'une part, le circuit de pom-

page secondaire d'autre part, du circuit de pompage primaire.

Deux vannes à voie de 50 mm des Etablissements Celtiques isolent les tourelles d'une part, le spectrographe de l'autre, du circuit de vide secondaire. Il s'agit de vannes classiques à angle droit.

Il était utile également d'installer entre les tourelles et le spectrographe, une vanne à vide qui assure le passage des rayons lumineux. En effet,

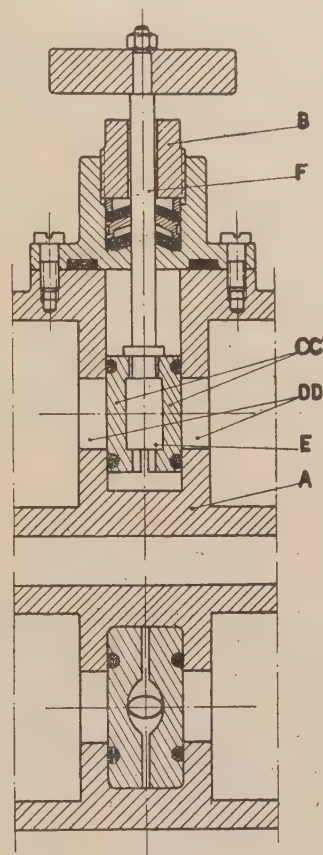


Fig. 9. — Vanne à vide.

ceci permet d'effectuer des rentrées d'air indépendantes, soit dans le spectrographe pour changer la plaque photographique, soit dans l'ensemble des tourelles pour modifier le système absorbant sans avoir à pomper à nouveau tout l'appareillage. Les vannes du commerce et celles généralement décrites dans la littérature étaient ou bien coudées, ou bien trop encombrantes ou compliquées. Nous avons ainsi été amenée à faire réaliser une vanne [48] dont le principe se rapproche de celui des vannes décrites par Geismann [44] et King [80], mais de réalisation plus simple (fig. 9).

La partie fixe se compose d'un corps parallélépipédique A fermé par un couvercle B dans lequel se trouve encastré un joint plat de caoutchouc.

La fermeture de la vanne est assurée par la translation et l'écartement de deux flasques C, C' qui viennent se placer devant les ouvertures D, D' et s'appliquent énergiquement sur elles. La translation et l'écartement des flasques sont provoquées respectivement par la translation et la rotation de la came E. Cette came, taillée à l'extrémité de la tige F est encastrée entre les deux flasques et commandée de l'extérieur par un bouton moleté à travers un joint de Wilson [162].

L'étanchéité est assurée par des joints toriques de caoutchouc, encastrés dans les flasques C, C' dans des gorges de section en U.

Les avantages que nous paraît présenter cette vanne sont :

- sa grande simplicité mécanique;
- le fait qu'elle fonctionne quel que soit le côté vidé;
- son faible encombrement.

Pour une voie de 20 mm, l'épaisseur de la vanne, dans laquelle est monté en plus le dispositif de visée sur la fente, est de 45 mm. On pourrait ramener cette épaisseur à 20 mm sans difficulté.

IV. — Etude de la transparence de quelques matériaux optiques.

Etant donnée l'absence presque complète de renseignements quantitatifs sur l'absorption des matériaux optiques dans l'ultraviolet lointain, nous avons été amenée à étudier cette absorption sur des échantillons d'origines diverses. La portée de nos résultats est cependant restreinte par le nombre limité d'échantillons étudiés et les irrégularités de fabrication.

Fluorure de lithium et de calcium, corindon, quartz. — Nous avons fait une première série de mesures en collaboration avec MM. Bauplé et Romand [11] [49] sur l'appareil construit au Laboratoire par ce dernier [125] alors que le nôtre était en cours de montage.

Nous avons d'abord cherché à préciser les résultats antérieurs [117] [128] sur l'absorption du fluorure de lithium et du fluorure de calcium, à l'aide d'échantillons de fabrication américaine relativement épais (jusqu'à 5 cm). La figure 10 représente le coefficient d'extinction K pour des cristaux de FLi et de F₂Ca. On a calculé K par la méthode des différences pour éliminer le facteur correctif A de la formule de Bunsen. On a constaté que les résultats sont très voisins de ceux obtenus en faisant le calcul des pertes par réflexion, c'est-à-dire

en admettant $A = (1 - r)^2$, r étant le pouvoir réflecteur calculé par la formule de Fresnel. Nous avons également examiné des cristaux colorés de F₂Ca de

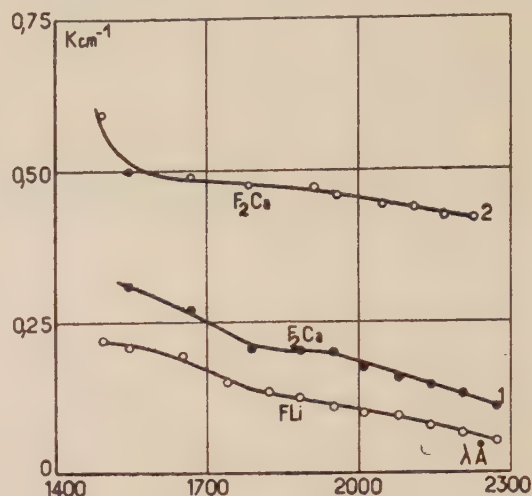


FIG. 10. — Coefficients d'extinction d'échantillons de fluorure de lithium et de fluorure de calcium.

même origine, prélevés dans des rebuts de fabrication. Les cristaux orangés sont plus opaques ($K = 1,7$ à $2\ 130\ \text{\AA}$) que les cristaux bleutés ($K = 0,5$ à $2\ 130\ \text{\AA}$ et $K = 1,6$ à $1\ 540\ \text{\AA}$).

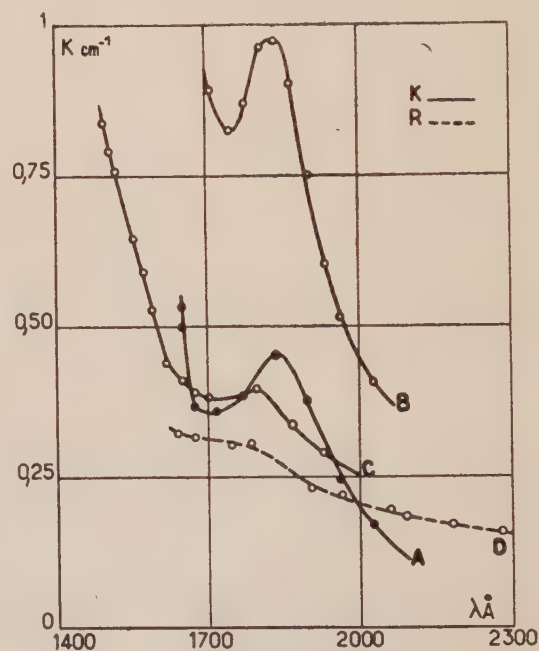


FIG. 11.

Coefficients d'extinction d'échantillons de corindon.

A notre connaissance, il n'avait été effectué jusqu'ici aucune étude quantitative de l'absorption du corindon. Sa transparence dans l'ultraviolet est

simplement mentionnée par Vodar, Freymann et Yéou Ta [153] et Freed, MacMurray et Rosenbaum [42]. Nous avons mesuré les coefficients d'extinc-

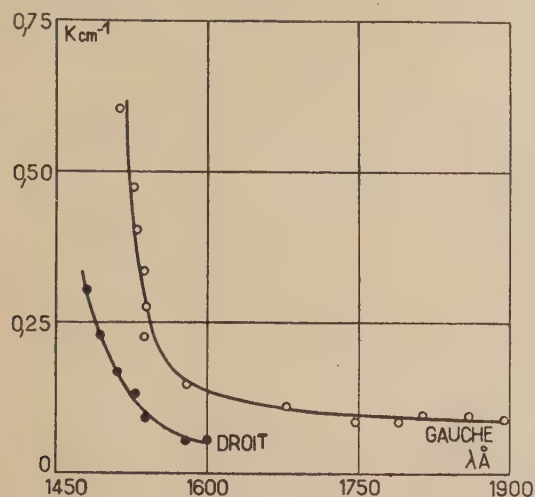


Fig. 12. — Coefficients d'extinction d'échantillons de quartz cristallin.

tion de quelques échantillons de corindon. Les courbes A et B de la figure 11 donnent les valeurs de K obtenues à partir de trois lames (2 de 1,31 cm,

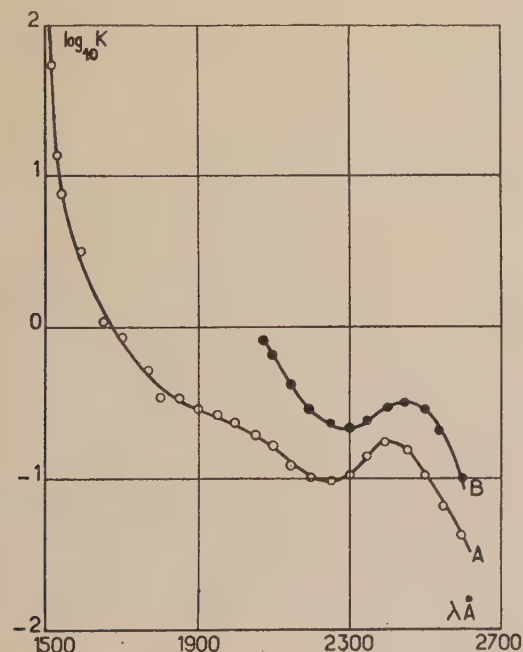


Fig. 13. — Logarithmes des coefficients d'extinction d'échantillons de silice.

A, Quartz fondu homosil. B, Quartz fondu français.

1 de 0,15 cm) parallèles à l'axe optique. En outre, la courbe C donne la densité globale $\log I_0/I$ de la lame de 0,15 cm.

Nous avons étudié également des échantillons de

silice fondue et de quartz cristallin. La figure 12 représente les coefficients d'extinction de deux échantillons de quartz cristallisés droit et gauche. Nous constatons que leur transparence est suffisante pour permettre leur utilisation dans la région de Schumann. Comme Tsukamoto [146], nous observons une meilleure transparence pour les quartz droits que pour les quartz gauches. Mais on trouve aussi d'excellents échantillons de silice fondue. La figure 13 représente le logarithme vulgaire du coefficient d'extinction pour des échantillons de silice fondue d'origine française (mauvaise qualité obtenue pendant la guerre) et allemande (homosil). La silice fondue homosil de la maison Heraeus est très utilisable dans le proche Schumann. Nous n'avons pas encore fait de mesures sur la silice dite ultrasil de la même maison, mais sa transparence dans l'ultraviolet moyen est meilleure. La bande habituelle de la silice à 2 400 Å est disparue.

Dans leur région de transparence, le quartz, la silice et le corindon sont des matériaux particulièrement intéressants par leur dureté et leur résistance à la corrosion.

Quartz fondus au four solaire. — Grâce à l'amabilité de MM. Trombe et Foex que nous remercions ici, nous avons eu l'occasion d'étudier, sur notre appareil, des échantillons de quartz fondus au four solaire de Montlouis en différentes atmosphères [40]. On sait, en effet, que la transparence du verre de silice dans l'ultraviolet lointain est fortement liée à la pureté des produits utilisés [142] [129] [26]. Il était donc intéressant d'étudier l'influence de l'atmosphère de fusion sur les propriétés optiques du quartz. La technique du four solaire permet de fondre les substances sans aucune contamination par un support étranger ou par des électrodes ou résistances de chauffage [144]. MM. Trombe et Foex nous ont remis des échantillons de silice transparente préparés par fusion du quartz dans les différentes atmosphères suivantes : oxygène, air sec, air humide, azote, argon, gaz carbonique, gaz carbonique plus oxyde de carbone. La fusion du quartz sous hydrogène n'avait pu être réalisée avec les petites installations de 2,5 kW utilisées, les pertes de chaleur par convection et conductibilité étant trop considérables. Ces échantillons, dont certains comportent encore, dans les régions périphériques, quelques bulles de très petites dimensions, étaient taillés sous forme de lames à faces parallèles de 2 à 6 mm d'épaisseur.

La figure 14 représente le coefficient d'extinction d'échantillons fondus dans l'oxygène (A), l'argon (B), l'azote (C), l'anhydride carbonique (D) et un

mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone (E). Nous avons négligé les pertes autres que par réflexion en posant $A = (1 - r)^2$, r étant le pouvoir réflecteur donné par Johnson [78].

La limite atteinte vers les courtes longueurs d'onde dans nos expériences est plus ou moins éloi-

entre le faible nombre de vacances d'ions négatifs qui doit exister dans les quartz fondus en atmosphère oxydante et le nombre de vacances plus élevé en atmosphère neutre ou réductrice peut contribuer à expliquer ces variations de transparence.

En résumé, une atmosphère de fusion oxydante favorise l'obtention de verres de silice transparents dans l'ultraviolet lointain.

Fluorure de baryum. — Jusqu'à un article de Ballard [6] qui mentionnait la transparence du fluorure de baryum en dessous de 200 millimicrons, l'usage de ce matériau était inconnu dans notre région spectrale. Nous avons eu la curiosité de l'étudier. Des échantillons obtenus grâce à l'amabilité de MM. Walter A. Hargreaves et Norman M. MacDonald de la Compagnie Optovac, Boston, Massachusetts, U.S.A., nous ont permis d'effectuer quelques mesures d'absorption de ce cristal [69] et de constater qu'il se présente comme une nouvelle matière utilisable dans l'ultraviolet lointain. La figure 15 représente le coefficient d'extinction

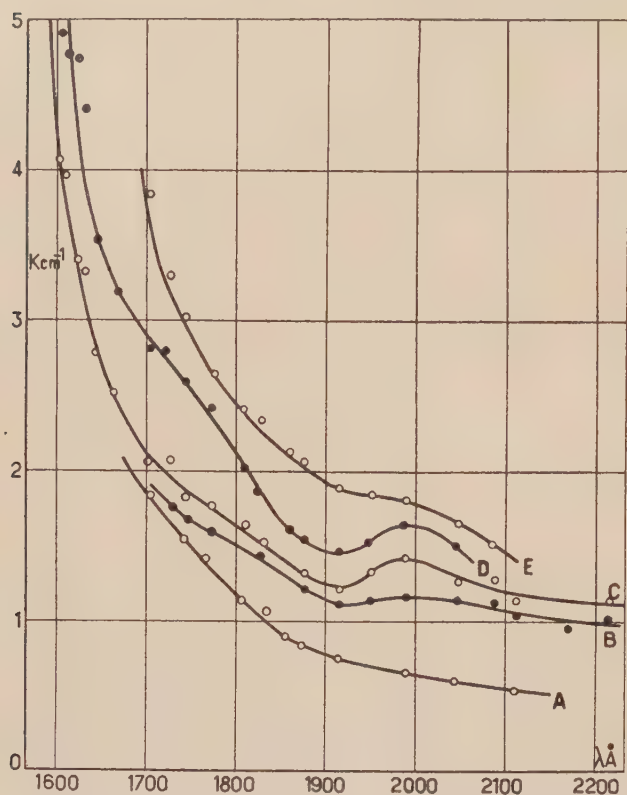


FIG. 14. — Coefficients d'extinction d'échantillons de quartz fondu au four solaire.

A, Oxygène. B, Argon. C, Azote. D, CO_2 . E, $\text{CO}_2 + \text{CO}$.

gnée suivant l'épaisseur des échantillons étudiés. Les coefficients d'extinction des échantillons fondus dans l'air ordinaire ou humide et dans l'oxygène sont très voisins et la courbe A suffit à les représenter.

Dans l'ultraviolet moyen, les courbes d'absorption présentent un palier vers 2 400 Å, qui correspond sans doute au maximum d'absorption souvent observé dans le quartz.

On peut constater que, d'une manière générale, les quartz fondus dans une atmosphère oxydante sont plus transparents que ceux fondus en atmosphère réductrice. Ceci concorde avec les résultats obtenus par Yokota [165] [166] qui a fait une étude comparative de l'absorption et des centres colorés d'échantillons de quartz fondus au four électrique dans le vide (dissociation) et au chalumeau oxyhydrique (atmosphère oxydante). L'écart

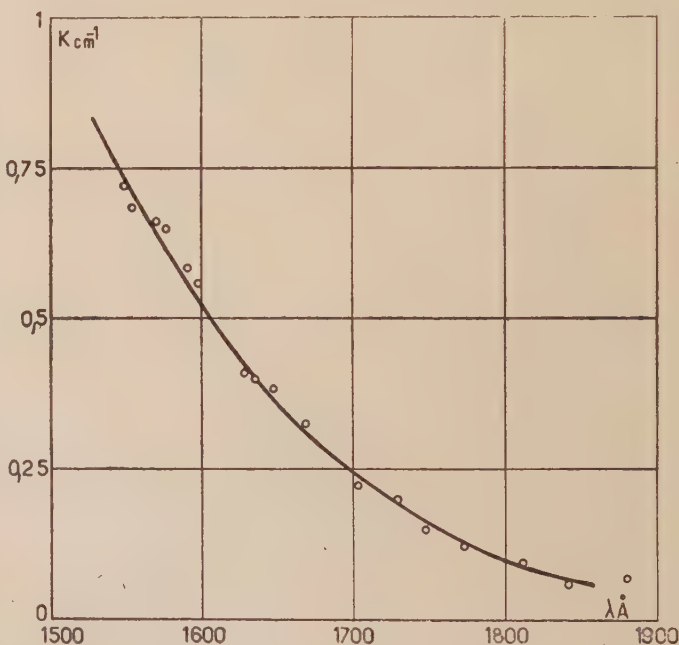


FIG. 15. — Coefficients d'extinction du fluorure de baryum.

d'un échantillon de fluorure de baryum. Les pertes autres que l'absorption ont été éliminées par la méthode des différences et semblent assez importantes. On peut prévoir un pouvoir réflecteur relativement élevé.

Le fluorure de baryum se révèle moins transparent que le fluorure de calcium et le fluorure de lithium, mais il pourra cependant rendre des ser-

VICES, par exemple pour la fabrication de lentilles achromatiques pour l'ultraviolet lointain, une fois son indice de réfraction déterminé. De plus, il est peut-être possible d'espérer une amélioration de la fabrication comme on l'a vu ces dernières années pour le fluorure de lithium et le fluorure de calcium.

Un récent article de Ballard, Combes et Mac Carthy [7] donne 145 $m\mu$ comme limite de transparence sans donner de courbe d'absorption et nous renseigne sur quelques propriétés physiques du fluorure de baryum. Les propriétés mécaniques et chimiques sont satisfaisantes, sans être aussi bonnes que celles du fluorure de calcium.

Etude à haute température. — En vue d'études d'absorption de la vapeur d'eau à haute température, les cuves les plus simples de réalisation et d'utilisation semblent être des cuves soudées, donc des cuves de verre de silice puisque c'est le seul matériau transparent dans l'ultraviolet de Schumann et susceptible d'être soudé au chalumeau.

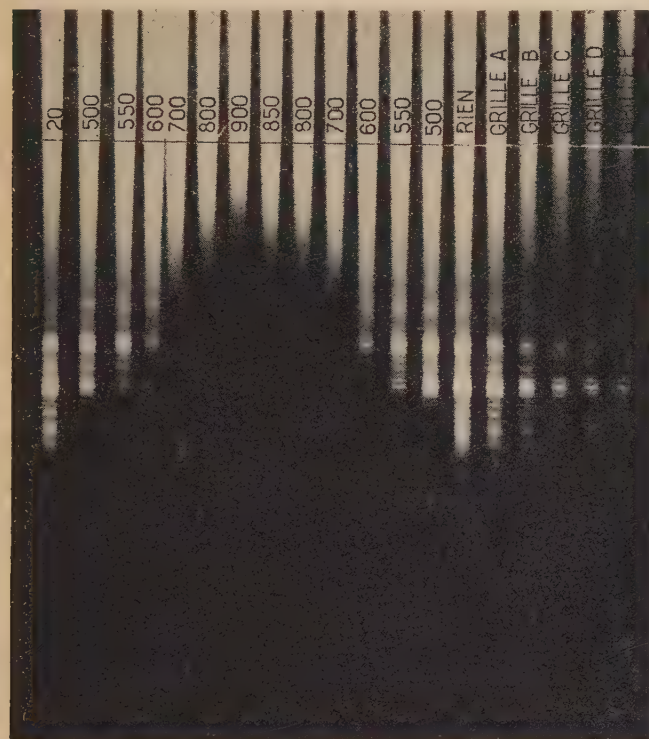


FIG. 16.

Absorption du quartz cristallin à différentes températures.

Préalablement à la fabrication de ces cuves, il nous a paru utile de connaître les variations éventuelles de la transparence de la silice avec la température. Ayant constaté une augmentation rapide de l'absorption avec la température aux courtes longueurs

d'onde, nous avons entrepris une étude quantitative du phénomène [50] et nous l'avons étendue aux autres matériaux transparents dans l'ultraviolet de Schumann [51] [52].

L'échantillon étudié est placé dans la tourelle centrale, dans un four dont nous donnons plus loin

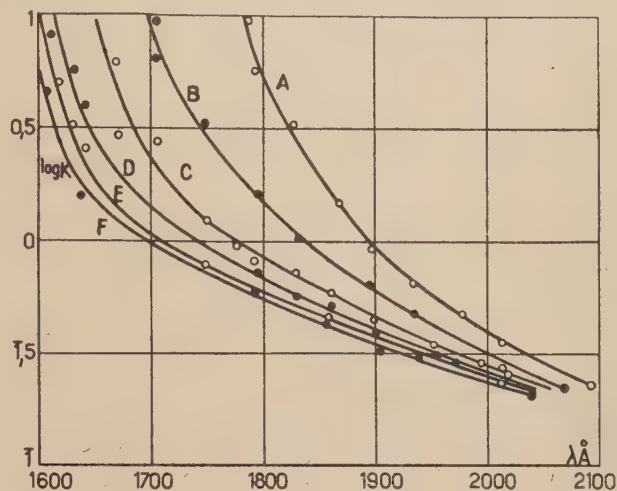


FIG. 17. — Logarithmes des coefficients d'extinction de la silice fondue à différentes températures.

A, 900° C. B, 700° C. C, 500° C. D, 300° C. E, 100° C. F, 20° C.

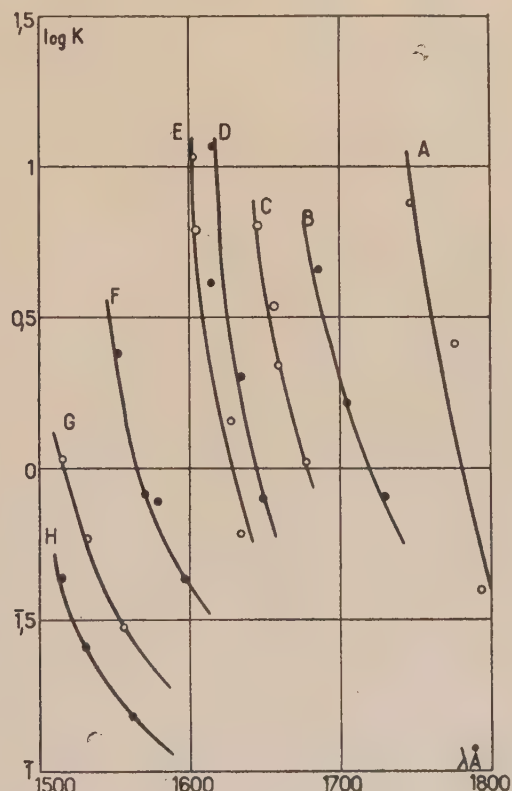


FIG. 18. — Logarithmes des coefficients d'extinction du quartz cristallin à différentes températures.

A, 900° C. B, 700° C. C, 600° C. D, 550° C. E, 500° C. F, 300° C. G, 100° C. H, 20° C.

la description. La longueur du four, égale à trente fois l'épaisseur maxima des lames étudiées, assure au centre une uniformité largement suffisante de la température. Cette dernière est mesurée à l'aide d'un thermocouple dont la soudure est placée contre ces lames. Nous nous sommes astreinte, après chaque montée de 200° C, à redescendre à 30° C

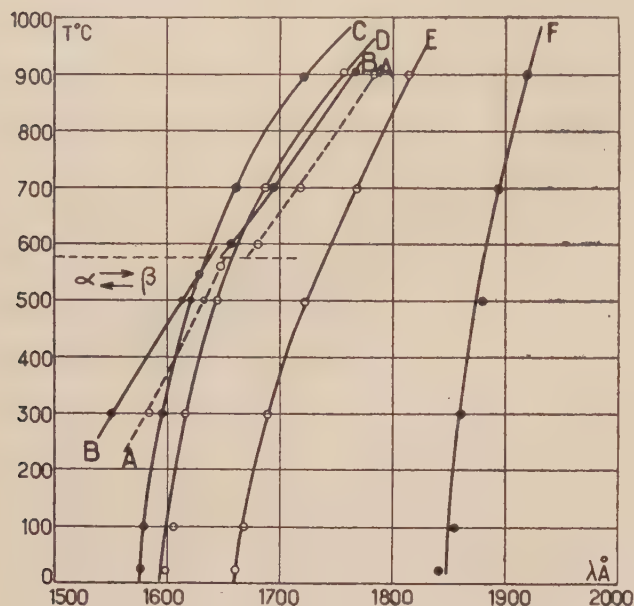


FIG. 19. — Quartz cristallin et fondu : variations de la température en fonction de la longueur d'onde pour un coefficient d'absorption donné.

Quartz cristallin : A, $\log K = 0$. B, $\log K = 0,5$.
Quartz fondu : C, $\log K = 1$. D, $\log K = 0,5$. E, $\log K = 0$. F, $\log K = 1,5$.

pour vérifier qu'il n'y a pas de variation irréversible de l'absorption. La température a été stabilisée longtemps avant chaque mesure.

Pour le fluorure de lithium, la fluorine et le fluorure de baryum, la transparence ne varie pas d'une façon sensible dans notre région, jusqu'à une température limite qui est de 600° pour le fluorure de lithium, 800° pour la fluorine, entre 500 et 700° pour le fluorure de baryum. A cette température, le cristal se dépolit, l'absorption augmente irréversiblement, le cristal restant diffusant après retour à la température normale; il se produit vraisemblablement une évaporation. L'appareillage ne nous permet pas de nous approcher de la partie centrale des bandes d'absorption de ces matériaux.

Pour le quartz fondu et cristallin et pour le corindon, il se produit une augmentation rapide et réversible de l'absorption avec la température aux courtes longueur d'onde. La figure 16 représente les spectres du quartz à différentes températures.

Les figures 17 et 18 représentent le logarithme

du coefficient d'extinction K en fonction de λ pour des échantillons de quartz fondu homosil pur et de quartz cristallin à différentes températures. Les pertes autres que l'absorption ont été éliminées par la méthode des différences.

Pour le quartz cristallin, on remarque une discontinuité dans la variation de l'absorption entre 550 et 600°, discontinuité qui correspond sans doute à la transition quartz α — quartz β qui se produit aux environs de 575°. Cette discontinuité est plus clairement mise en évidence par la figure 19 qui représente la variation de la température en fonction de la longueur d'onde pour un coefficient d'absorption donné. Les courbes A, B correspondent à $\log K = 0$ et $\log K = 0,5$ dans le cas du quartz cristallin. C, D, E, F correspondent à $\log K = 1$, $\log K = 0,5$, $\log K = 0$, $\log K = 1,5$ dans le cas du quartz fondu. A et B se présentent sous la forme de deux segments de droite. La discontinuité se produit entre les températures de 550 et 600° C qui encadrent le point de transition α — β . Pour le quartz fondu, C, D, E, F, sont des courbes continues.

En dehors de l'action possible des impuretés, le fait que l'absorption du quartz cristallin se rapproche de celle de la silice fondue aux températures élevées semble indiquer que l'effet de la température

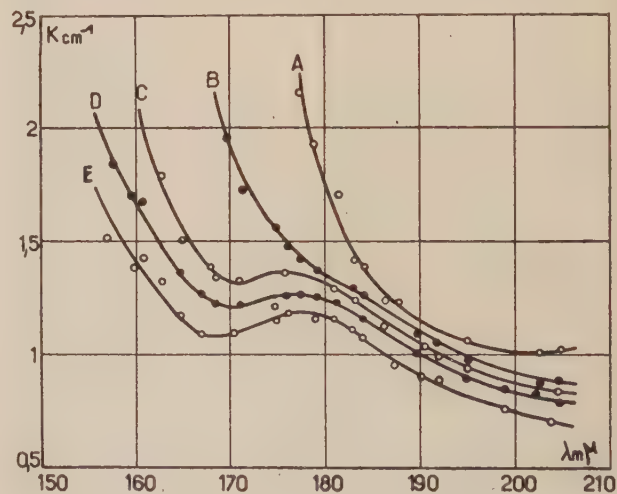


FIG. 20. — Coefficients d'extinction du corindon à différentes températures.

A, 900° C. B, 700° C. C, 500° C. D, 300° C. E, 20° C.

sur la bande d'absorption est un effet dû à la fois au réarrangement de structure et au désordre créé par l'agitation thermique. La connaissance complète de la bande d'absorption serait nécessaire pour tenter une interprétation quantitative.

La figure 20 représente le coefficient d'extinction pour un échantillon de corindon de fabrication

française à différentes températures. Nous avons retrouvé des variations du même ordre pour des échantillons d'une autre origine et de transparence différente.

Au point de vue pratique, nous avons adopté des cuves d'absorption soudées à fenêtres de quartz soufflées très minces pour notre travail à haute température.

On pourrait envisager également la construction de cuves non soudées à fenêtres de fluorure de lithium, de calcium ou de baryum jusqu'aux températures limites précédemment déterminées, l'étanchéité étant assurée par contact optique. Le corindon serait à éliminer. Pour l'étude de H_2O , de telles cuves seraient de réalisation délicate car il y aurait des risques d'attaque des fenêtres par la vapeur. Il faudrait sans doute prévoir une protection des fenêtres par évaporation d'une couche de silice ou d'alumine.

Fluorure de lithium irradié aux rayons X. — Dans le cadre de cette étude sur l'absorption des solides dans l'ultraviolet de Schumann, nous citerons également un travail sur l'absorption d'échantillons de fluorure de lithium irradié aux rayons X

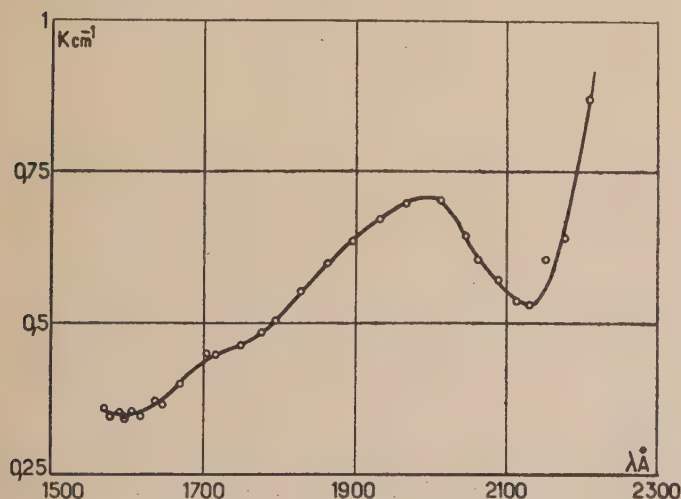


FIG. 21. — Différence des coefficients d'extinction du fluorure de lithium avant et après irradiation aux rayons X.

[72]. En effet, à notre connaissance, les études des bandes d'absorption obtenues par coloration aux rayons X de cristaux de fluorure de lithium s'arrêtent au-dessus de 2 000 Å. Uchida et Yagi [147] donnent un tableau des bandes du fluorure de lithium irradié jusqu'à la bande F. Delbecq et Pringsheim [27] signalent à 2 220 Å une bande qui se produit dans un cristal irradié, après blanchiment du cristal par irradiation dans la bande F. Nous avons jugé intéressant de prolonger ces études

dans l'ultraviolet de Schumann. Nous avons constaté une augmentation générale de l'absorption et, à côté de la bande F précitée, la présence d'une nouvelle bande dont le maximum est aux environs de 2 000 Å et qui s'étend dans l'ultraviolet de Schumann jusque vers 1 630 Å. La figure 21 représente la différence des coefficients d'extinction d'un cristal de fluorure de lithium de fabrication anglaise avant et après irradiation.

Une étude plus complète, à différentes températures, et avec irradiation en lumière ultraviolette, serait nécessaire pour déterminer la nature de cette bande. Elle est trop éloignée de la limite de transparence du fluorure de lithium pour qu'il s'agisse d'une bande β de perturbation de la fréquence propre du cristal, analogue à celle observée dans l'iodure de potassium par Delbecq, Pringsheim et Yuster [28]. Elle pourrait être du même type que la bande K de Uchida, Ueta et Nakai [148] qui attribuent cette bande K à deux vacances négatives liées par un seul électron, soit au même mécanisme que celui des centres R de Seitz. Une comparaison des fréquences d'absorption analogue à celle faite récemment par Glasner et Tompkins [53] montre que la bande observée pourrait également être due aux centres V_2 ou V_3 [130] [104] [1] [22], centres constitués par deux vacances d'ions positifs piégeant respectivement un ou deux trous.

V. — Etude de la vapeur d'eau et d'eau lourde Dispositif expérimental

Cuves d'absorption. — Les cuves d'absorption employées sont généralement des cuves cylindriques de verre de silice à fenêtres de quartz homosil soudées, soit planes et polies, soit très minces et soufflées au chalumeau. Ces dernières fenêtres sont très fragiles. Les cuves où elles sont employées sont convexes vers l'extérieur puisqu'elles sont destinées à renfermer une pression de vapeur et à être placées dans le vide des tourelles. En dehors des expériences, elles doivent être constamment maintenues dans le vide puisqu'elles sont construites pour supporter une pression de l'intérieur vers l'extérieur. Pendant toute une série d'expériences avec une même cuve, nous ne pouvions effectuer aucune rentrée d'air dans les tourelles. La cuve communique avec l'extérieur par un tube muni d'un rodage conique de verre qui s'emboîte dans le rodage porté par le flasque inférieur de la tourelle centrale (fig. 22). Le réglage optique est fait préalablement au remplissage de la cuve à l'aide de la membrane et des vis de réglage qui permettent de déplacer le cône. Les fenêtres de quartz soufflées sont néces-

saires à haute température car elles minimisent l'influence de l'augmentation de l'absorption du quartz consécutive à l'élévation de température.

Pour la température ordinaire, nous avons utilisé également des cuves à fenêtres de fluorure de lithium collées à la picéine, mais le fluorure de

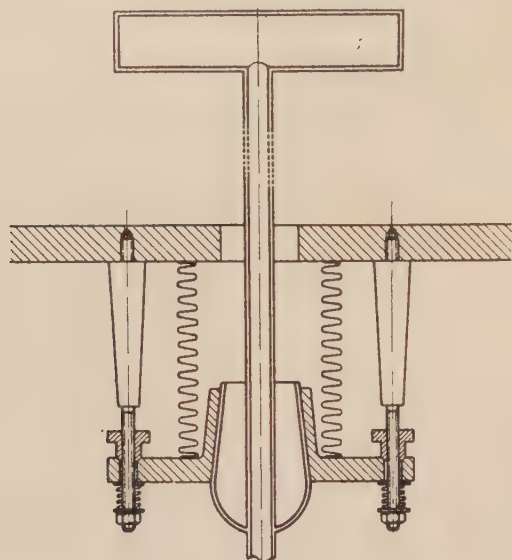


FIG. 22. — Montage de la cuve.

lithium a été rapidement dépoli par la vapeur d'eau.

Pour éviter d'effectuer un remplissage à chaque changement de cuve, nous avons utilisé également, pour l'eau lourde, un système de trois cuves parallèles, de longueurs différentes, soudées sur un même tube (fig. 23). Pour passer d'une cuve à l'autre, il

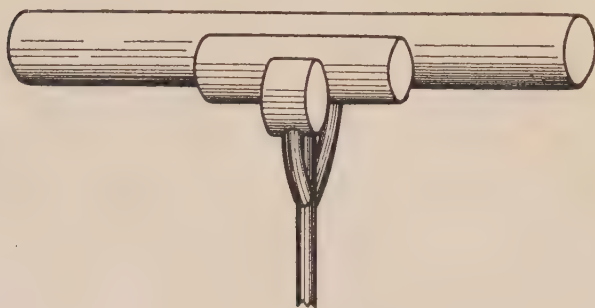


FIG. 23. — Cuves.

suffisait d'agir sur la membrane placée en dessous de la tourelle centrale.

Les cuves d'absorption avaient des longueurs de 20, de 6,2 et de 1 cm pour l'étude de H_2O ; de 6,2, de 1,65 et de 1 cm pour l'étude de D_2O .

Les cuves sont dégazées par chauffage dans le vide à 900° . Le système est pompé en présence d'un piège à charbon plongé dans l'air liquide.

Pureté des corps. — L'eau utilisée est de l'eau bidistillée par M^{me} Sernesse [132] que nous remercions ici. L'appareil à distillation est en silice. Pour faire éclater les petites bulles liquides, la vapeur est surchauffée au moyen d'une résistance de platine, puis elle traverse un filtre en laine de quartz destiné à éviter l'entraînement de particules solides dans le distillat. Nous redistillons l'eau une troisième fois sous vide sur place.

L'eau lourde utilisée est celle livrée par la Norsk Hydroelektrisk-Kvelstofaktieselskab, contenant 99,5 % d'oxyde de deutérium. Nous l'avons redistillée dans le vide.

Mesure de la pression dans les cuves. — La pression de la vapeur dans la cuve est déterminée par la température du liquide en présence dans un appendice A situé à l'extérieur de la tourelle centrale. La température de A est toujours inférieure à celle de la cuve et des canalisations. La pression dans la cuve est égale à la tension de vapeur du liquide dans A qui est placé dans un cryostat.

Pour l'étalonnage des densités optiques, il était nécessaire de faire le vide dans les cuves. Un second appendice communiquant avec A était alors plongé dans l'azote liquide. Les tensions de vapeur à cette température (7.10^{-5} mm Hg pour H_2O à $-90^\circ C$) peuvent être considérées comme négligeables.

Cryostat. — Le cryostat [75] stabilise la température de l'appendice A à une valeur comprise entre $+15^\circ C$ et $-35^\circ C$. Son principe est le suivant : on compense par chauffage électrique variable un refroidissement constant par azote liquide ou tout autre réfrigérant. Ceci le différencie du cryostat de Menziès et Mills [100] qui opéraient uniquement par refroidissement variable. On introduit ainsi par rapport au réglage mécanique, tous les avantages de maniabilité et de précision d'un réglage électrique.

Le cryostat (fig. 24) est constitué d'un corps massif d'aluminium B dont la base est entourée d'un enroulement chauffant et d'une pièce de cuivre C vissée à l'extrémité inférieure de la pièce d'aluminium et qui plonge dans l'azote liquide.

B est percé d'un trou central dans lequel est introduit le tube contenant la substance à étudier avec lequel on réalise un bon contact thermique par serrage au moyen d'un clinquant de cuivre. B est isolé thermiquement avec de la laine de verre. L'enroulement chauffant n'est isolé du corps d'aluminium que par une mince feuille de mica huilé, pour assurer également un bon contact thermique et un bon isolement électrique en présence d'humidité. La partie du cryostat comprise entre le bour-

rage de laine de verre et l'azote liquide est protégée de l'extérieur pour éviter la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique.

La pièce C se compose d'une partie inférieure cylindrique d'une section telle que l'influence du niveau de l'azote liquide dans lequel elle plonge soit pratiquement négligeable et d'une partie supérieure en forme de serpentín maintenue hors de l'azote liquide. B est percé de trous latéraux dans

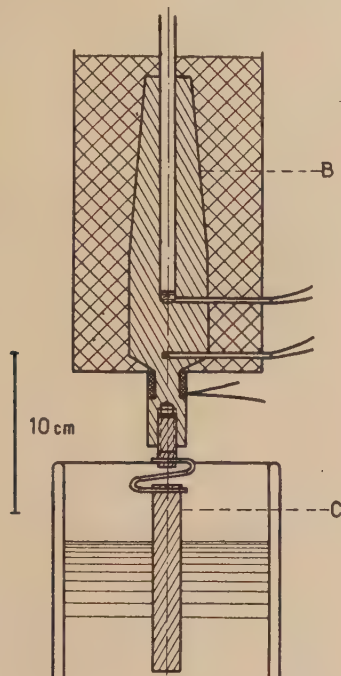


Fig. 24. — Cryostat.

lesquels on introduit, soit un thermomètre de précision pour la mesure et un thermomètre à contact ou à résistance pour la régulation, soit un thermocouple de mesure et un thermocouple de régulation (tous deux cuivre-constantan) suivant le mode de régulation utilisé. Le thermocouple (ou thermomètre) de mesure est placé contre la base de l'appendice A. Le thermocouple (ou thermomètre) de régulation est placé à la base du bloc d'aluminium juste au-dessus de l'enroulement chauffant. Cette disposition a pour but de réduire la période des fluctuations de température et leur grandeur au niveau de A.

Régulation de la température du cryostat. — La température est maintenue constante soit à l'aide d'un régulateur électronique mis au point par M. Aumont [5] au Laboratoire, soit d'un système de régulation par thermocouple et potentiomètre commandant un amplificateur à courant continu, soit d'un thermomètre à contact.

Le fonctionnement du régulateur électronique est basé sur la variation du débit d'un thyatron par déplacement de sa tension de grille. On peut faire varier le débit du thyatron en utilisant le déséquilibre d'un pont de Wheatstone constitué de trois branches fixes et d'une branche composée d'une résistance thermométrique en fil de platine ($R = 38,5 \Omega$ à 20°) placée dans B, et d'une résistance variable qui permet d'ajuster l'équilibre du pont pour la température désirée. On agit ainsi sur l'enroulement chauffant de B.

Le système de régulation par thermocouple est basé sur l'opposition de la force électromotrice du thermocouple de commande à celle d'un potentiomètre (fig. 25). La tension de déséquilibre convenablement amplifiée par un amplificateur à vibreur commande un relais polarisé qui modifie le courant de compensation en court-circuitant une résistance mise en série avec celle du cryostat, lorsque la température est trop basse, réalisant ainsi un réglage par tout ou partie. L'enclenchement et le déclenchement se produisent pour des variations de moins de 5 microvolts de la tension du thermocouple, c'est-à-dire dans une plage de $0,1^\circ \text{C}$.

En raison de la faible capacité calorifique des thermocouples, de leurs petites dimensions et de leur contact thermique étroit avec le corps de l'appareil, les meilleurs résultats sont obtenus au

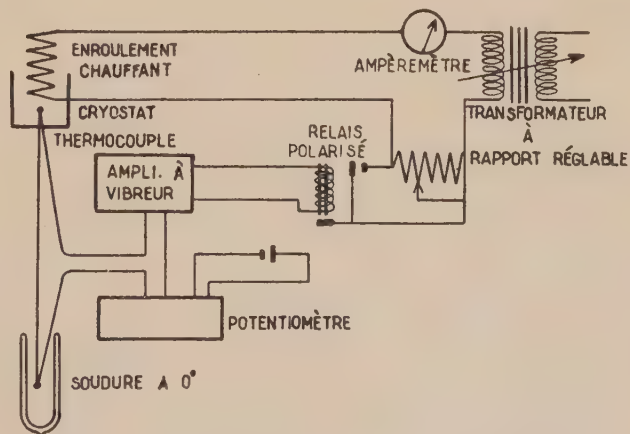


Fig. 25. — Système de régulation de la température.

moyen de ce dernier dispositif. Dans ce cas on arrive à une période de l'ordre de quelques secondes pour les fluctuations du thermocouple de régulation et à des fluctuations de température du thermocouple de mesure indiscernables pour nos appareils (moins de $0,01^\circ \text{C}$). Etant donnée la position de ce thermocouple (cuivre-constantan) soudé sur le clinquant de cuivre entourant le fond du réservoir et l'eau n'occupant dans A qu'une faible hauteur, la

précision n'est pratiquement limitée que par la précision d'étalonnage du thermocouple.

Le thermocouple utilisé avait été étalonné à l'aide du point de congélation du mercure ($-38^{\circ}87$).

Le troisième système de régulation de la température fonctionne à l'aide d'un thermomètre à mercure à contact commandant un relais. Ce relais commande lui-même un système de chauffage par tout ou partie. On peut régler séparément les deux puissances de chauffe. Nous cherchions en général à n'opérer que sur une fraction faible de la puissance maxima et nous n'étions pratiquement limitée en cela que par les fluctuations du secteur.

Le premier et le troisième dispositifs ont été utilisés pour les mesures d'absorption qui ne demandaient pas une extrême précision. Le second, plus précis, a été employé pour les mesures de pression de vapeur de la glace lourde.

Mesure de la tension de vapeur de la glace lourde.

— Pour la vapeur d'eau, la courbe des tensions de vapeur est connue et donnée par les tables de constantes. Pour l'eau lourde, les tensions de vapeur sont connues au-dessus de 0° [81] [9] [108] [124] [101] [155] [88]. Aucune mesure n'avait été faite, à notre connaissance, en dessous de 0° . Il nous a fallu établir nous-même la courbe des tensions de vapeur de 0 à -30° C [74].

Pour mesurer avec précision les faibles tensions de vapeur de la glace lourde de 0 à 30° , le manomètre à mercure nous a paru l'un des plus sûrs et nous avons choisi, de préférence aux méthodes indirectes par variation de capacité [135], variation de résistance [82], etc., la mesure mécanique directe de la différence des niveaux de mercure ⁽¹⁾.

L'appareil [76] emprunte au manomètre de Rayleigh [122] [123] le principe du tube en U inclinable. Deux modifications ont été apportées :

1° La mesure directe de l'inclinaison au moyen d'un palmer est plus sensible que la méthode optique et diminue l'encombrement de l'appareil.

2° L'observation du contact du mercure se fait par un procédé électrique. La position d'équilibre est déterminée par la coïncidence de l'établissement du contact électrique dans deux circuits comprenant chacun une pointe métallique et le mercure du tube manométrique correspondant. L'appareil est incliné progressivement jusqu'à ce que le contact soit établi simultanément entre les deux pointes lorsqu'on élève lentement le niveau de mercure.

La figure 26 donne le schéma de l'appareil. Le réservoir R relié au tube *g*, mobile le long d'une tige filetée, peut être déplacé verticalement et permet de faire varier rapidement et grossièrement le niveau du mercure dans le reste de l'appareil. Le tube *a* est en communication avec un système de pompage. La substance à étudier (dont la tension de vapeur est négligeable à la température de l'air liquide) est placée en *f*. Après pompage, le niveau du mercure est amené au-dessus de *g*, puis *f* est mis dans l'air liquide. Le niveau de R est ensuite élevé de façon

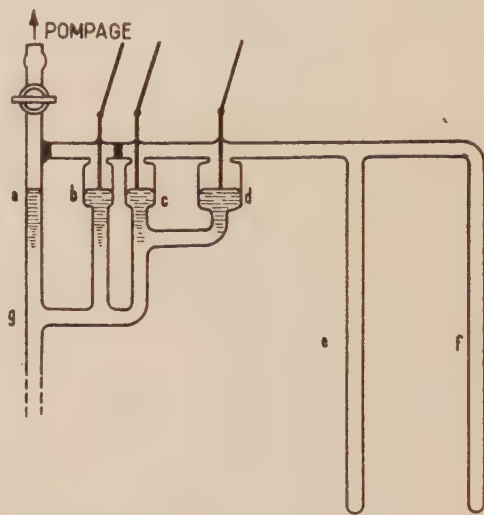


FIG. 26. — Dispositif de mesure de tensions de vapeur.

à faire monter le mercure dans *b* et à isoler *b* du reste de l'appareil.

Une tige filetée *F*, montée sur un support indépendant pour éviter que son mouvement ne transmette des vibrations à l'ensemble, plonge dans le réservoir *R* et fait varier très lentement (10^{-3} mm par seconde) le niveau du mercure dans *b*, *c* et *d*. *b*, *c*, *d* sont surmontés d'une pointe de tungstène. Deux galvanomètres décèlent le passage du courant dans deux circuits électriques; pile, diviseur de tension, mercure du manomètre et pointe *b* d'une part, *c* ou *d* d'autre part. Une tension très basse (inférieure au millivolt) et une intensité très faible (inférieure au microampère) sont employées pour éviter toute détérioration des pointes de tungstène. *e* est placé dans le cryostat.

L'ensemble de l'appareil est fixé sur un bâti mobile autour d'un axe horizontal *H* perpendiculaire à la droite passant par les pointes. Il se déplace par rapport à un bâti fixe d'une grande stabilité. Le déplacement de la partie inférieure du bâti mobile est mesuré à l'aide d'un palmer au $1/100$ de mm et permet de connaître avec précision l'angle

⁽¹⁾ Une nouvelle méthode de mesure directe des niveaux de mercure a été donnée ultérieurement à notre travail dans la description du manomètre à bulle de Burk et Hobby [21].

de rotation de l'ensemble. L'axe de rotation sans jeu est matérialisé par l'intersection à angle droit de deux lames flexibles d'acier.

On obtient le zéro de l'appareil en plaçant f dans l'air liquide de façon à avoir une tension de vapeur négligeable en $c-d$. On distille ensuite l'eau lourde de f dans e et on règle le cryostat à une température donnée. Lorsque l'équilibre de température et de pression est établi, on modifie l'inclinaison pour

pour D_2O et, à titre de comparaison, pour H_2O . Le tableau donne également le rapport des tensions de vapeur de H_2O et D_2O en fonction de la température. Les deux solides ont la même tension de vapeur à environ -24° .

Pour D_2O , Niwa et Shimazaki indiquent l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme de la pression p et l'inverse de la température absolue T .

$$\log p = \frac{-2748,458}{T} + 10,62219.$$

Cette relation valable entre 0° et $3^\circ 82$ ne s'applique pas aux températures inférieures à 0° . Nous avons cherché une évaluation plus précise de $\log p$ et nous avons pour cela fait appel à la formule de Dupré :

$$\text{Log}_{10} p = -\frac{A}{T} + B \log_{10} T + K$$

avec

$$A = \frac{JM}{R} [L - (C' - C) 273,1]$$

$$B = JM \frac{(C' - C)}{R}$$

J est l'équivalent mécanique de la calorie,

R , la constante des gaz parfaits,

M la masse moléculaire de l'eau lourde,

L , la chaleur de sublimation par gramme à 0°C ,

C' la chaleur spécifique de la vapeur,

C la chaleur spécifique du solide.

Nous avons utilisé dans ce calcul les données thermodynamiques actuelles sur D_2O :

— chaleur de sublimation de la glace lourde à 0° : $12\,635 \pm 20$ cal/mole d'après les mesures de Bartholomé et Clusius [9];

— capacité calorifique de la glace lourde à -15° : $10,11$ cal/mole/ $^\circ \text{C}$ d'après les mesures de Long et Kemp [91];

— la chaleur spécifique de la vapeur d'eau lourde a été, faute de résultats expérimentaux, admise

$$\text{égale à } \frac{8R}{2} + PE\left(\frac{1\,695}{T}\right) + PE\left(\frac{3\,732}{T}\right) + PE\left(\frac{3\,960}{T}\right)$$

Les températures caractéristiques dans les fonctions de Planck-Einstein ont été obtenues à partir des fréquences infra-rouges et Raman de D_2O [9].

Nous avons remplacé le terme constant K par $CT + DT^2 + E$ pour tenir compte empiriquement des variations des chaleurs spécifiques du solide et de la vapeur avec la température. Les coefficients C , D et E sont évalués d'après les données expérimentales à -30° , -14° et 0°C .

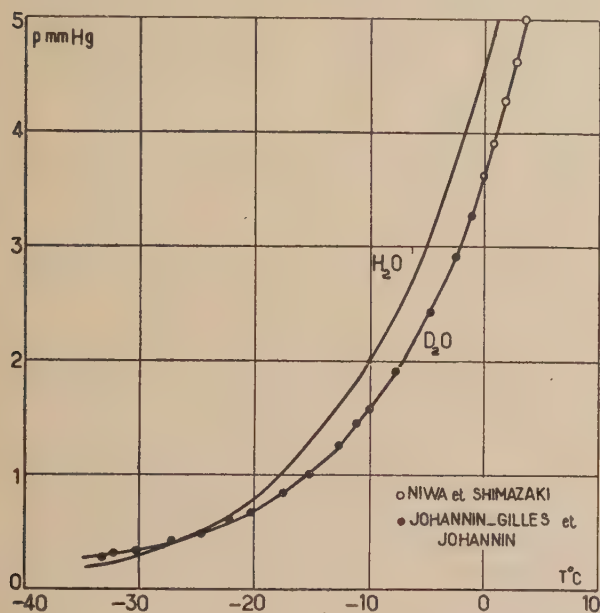


Fig. 27. — Tensions de vapeur de la glace lourde et de la glace ordinaire.

réaliser de nouveau la simultanéité des mises en contact électrique.

Suivant le domaine de pression à explorer, on utilise le contact en c ou en d : d permet de mesurer des pressions plus fortes, c multiplie la sensibilité par 5. Cet appareil peut être utilisé pour des pressions de l'ordre de 10^{-3} mm Hg à quelques millimètres de mercure. Avec un palmer indiquant le $1/100$ de mm, une distance de 1 400 mm de l'axe de rotation au palmer et des distances de 22 et 120 mm entre pointes bc et bd , la sensibilité de l'appareil est supérieure à 10^{-3} mm Hg, pour les pressions les plus élevées avec contact en d et à $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg pour les pressions les plus faibles avec contact en c . La précision ne se rapproche de ces valeurs que si on prend toutes précautions quant à la rigidité de l'ensemble et à sa stabilité. Nous avons atteint couramment la précision de quelques 10^{-3} mm Hg sans précautions particulières.

Le tableau I donne les résultats de nos expériences. La figure 27 représente les courbes de la tension de vapeur en fonction de la température

Nous sommes arrivée à la formule suivante qui permet de retrouver les valeurs expérimentales à quelques % près :

$$\text{Log}_{10} p = -\frac{2886,9}{T} - 1,0327 \log_{10} T - 0,199156 T + 0,00036828 T^2 + 40,5677.$$

TABLEAU I

T	$p_{\text{D}_2\text{O}}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{D}_2\text{O}}}$
— 32°	0,346	0,232	0,67
— 30°	0,378	0,286	0,76
— 28°	0,420	0,351	0,83
— 26°	0,469	0,430	0,92
— 24°	0,526	0,526	1,00
— 22°	0,615	0,640	1,04
— 20°	0,714	0,776	1,08
— 18°	0,832	0,939	1,12
— 16°	0,970	1,132	1,17
— 14°	1,135	1,361	1,20
— 12°	1,335	1,632	1,22
— 10°	1,578	1,950	1,235
— 8°	1,855	2,326	1,25
— 6°	2,200	2,765	1,26
— 4°	2,580	3,280	1,27
— 2°	3,032	3,880	1,28
0°	3,615	4,579	1,26
+ 2° (*)	4,285	5,294	1,23

* Niwa et Shimazaki.

Fours. — Pour l'étude de l'absorption optique de la vapeur d'eau ou des cristaux à haute température, les cuves sont placées dans des fours. Nous avons utilisé deux fours, l'un démontable pour les cristaux

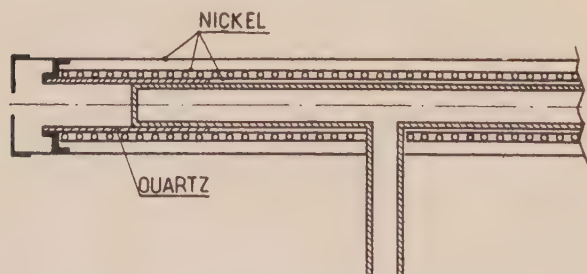


FIG. 28. — Cuve montée dans un four.

et les cuves courtes, l'autre non démontable (fig. 28) pour les cuves de 200 mm. Ils sont constitués d'un ou deux cylindres de nickel entourés d'un enroulement de fil de nickel-chrome isolé par des perles de stéatite. Deux réflecteurs de nickel concentriques

limitent les pertes par rayonnement latéral. Deux écrans limitent l'ouverture du faisceau et diminuent la radiation par les deux extrémités du four, ce qui abaisse le gradient de température longitudinal. Pour réduire les pertes par les extrémités, l'enroulement de chauffage a aussi été plus serré au-delà de la cuve.

Le premier four est composé de deux parties qui s'emboîtent l'une dans l'autre. Un anneau de nickel est placé à l'extérieur, à la jointure des deux parties pour affirmer le contact. Des pièces de support intermédiaires permettent de mettre en position le cristal ou la cuve.

Le second four a été construit autour d'une cuve de 200 mm. La cuve est maintenue en position aux extrémités par deux petits cylindres de quartz. Les enroulements chauffants sont des résistances de deux fois 30 ohms et 70 ohms pour l'un et l'autre four. La puissance maxima fournie au four a été de 140 watts. Elle a permis d'atteindre des températures de 1 000° C. Des thermocouples chromel-alumel ont été placés approximativement à des positions telles qu'ils fournissent la température moyenne sur la longueur de la cuve.

Les fours sont portés par un support placé dans la tourelle centrale. Ce support se compose de deux branches terminées par deux pièces à angle droit dans lesquelles se déplacent deux vis dont les extrémités sont munies de stéatite isolante. Ces vis permettent un réglage de la position du four. Ce dispositif ne nous a servi que pour les cristaux. Pour la vapeur d'eau, le four était simplement porté par la cuve.

Régulation de la température du four. — La température du four est réglée à partir du courant fourni par un thermocouple chromel-alumel, par un millivoltmètre Chauvin-Arnoux à contact réglable, commandant directement par tout ou partie la puissance fournie au four. Nous cherchions à faire agir le réglage sur une fraction aussi faible que possible de la puissance totale. Nous étions limitée en cela par les fluctuations du réseau.

L'amplitude des fluctuations de température ne dépassait pas 5° C de part et d'autre de la température de réglage, ce qui, étant données la grandeur de l'effet obtenu et la précision de la mesure optique, était suffisant.

Etude de la vapeur d'eau⁽¹⁾ dans l'ultraviolet extrême. — Cette étude a été faite en collaboration

(1) Nous avons entrepris également une étude dans cette région, de la vapeur d'eau lourde, mais nous avons été interrompues par le transfert du Laboratoire de la Sorbonne à Bellevue.

avec M^{lle} Astoin sur le spectrographe à réseau tant [2] monté au Laboratoire par cette dernière.

La vapeur d'eau est introduite directement à débit constant dans le spectrographe, à partir d'un récipient d'eau bidistillée maintenue à une température fixe. L'ordre de grandeur des pressions de vapeur dans le spectrographe est repéré au moyen d'une jauge de Penning étalonnée à l'aide des tensions de vapeur dans une enceinte renfermant un volume d'eau liquide à des températures déterminées. Les pressions utilisées sont de l'ordre de 10^{-2} mm Hg. Le chemin optique entre 200 et 500 Å varie de 50 à 80 cm. Les spectres d'émission utilisés ont été successivement ceux du fer, du nickel et de l'uranium.

VI. — Résultats expérimentaux

Absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann [71] [73]. — Il existe encore actuellement une certaine confusion dans les données sur la bande d'absorption de la vapeur d'eau située dans l'ultraviolet de Schumann aux environs de 1 700 Å.

Des études qualitatives de l'absorption ont été faites par plusieurs auteurs. Certains mentionnent uniquement la présence d'un fond continu : Leifson [86] au cours d'une revue d'ensemble de l'absorption de différents gaz dans cette région, Hopfield [65] dans une étude orientée vers des problèmes d'absorption solaire ultraviolette de la haute atmosphère. D'autres signalent l'apparition de bandes diffuses. Ainsi, Rathenau [121] observe un fond continu aux plus faibles pressions et voit apparaître une série de bandes larges et diffuses lorsque la pression augmente. Price [118] qui, cependant annonce l'existence d'une structure aux environs de 1 600 Å, comme prolongement d'une série de Rydberg voisine, n'observe rien de tel avec une dispersion de 2,3 Å par millimètre bien supérieure à celle de Rathenau (16,9 par mm).

L'accord n'est pas mieux réalisé entre les auteurs qui ont fait une étude quantitative de la question : Wilkinson et Johnston [161] indiquent la présence de trois bandes superposées à un fond continu. Dans une publication toute récente, Watanabe et Murray Zelikoff [157] donnent une seule bande continue. La situation est donc loin d'être claire.

Nous avons obtenu une absorption qui se présente sous la forme d'une large bande apparemment continue avec plusieurs maxima. La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée, mais on peut établir grossièrement, une relation régulière, aux erreurs

d'expérience près, entre la densité optique D , la pression p de la vapeur et la longueur l de la cuve :

$$D = K (pl)^{2/3}$$

K étant une constante.

Ce désaccord avec la loi de Beer-Lambert semble-

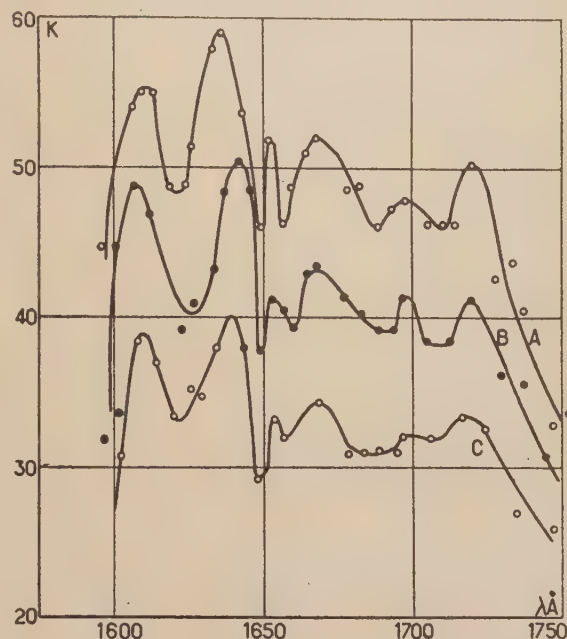


Fig. 29. — Coefficients d'extinction de la vapeur d'eau.

Longueur de la cuve : 1 cm. A, $p = 3,15$ mm Hg.
B, $p = 4,30$ mm Hg. C, $p = 8,05$ mm Hg.

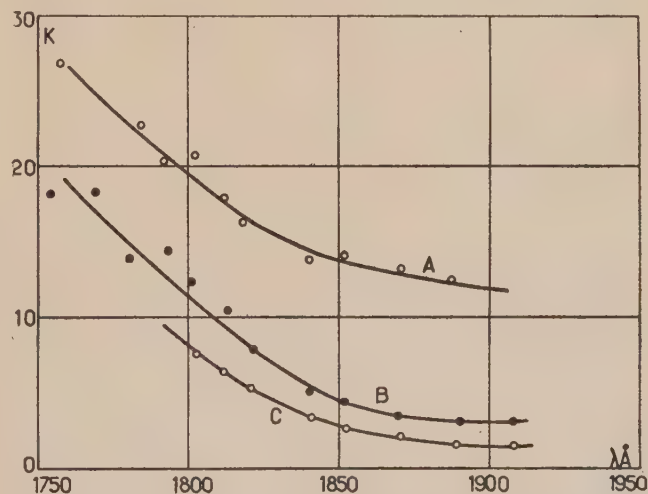


Fig. 30. — Coefficients d'extinction de la vapeur d'eau.

Longueur de la cuve : 20 cm. A, $p = 0,496$ mm Hg.
B, $p = 1,337$ mm Hg. C, $p = 5,000$ mm Hg.

rait indiquer qu'il s'agit d'une bande non résolue. En effet, les résultats obtenus ne sauraient vraisemblablement pas être dus à des réactions photochimiques car en faisant varier dans un rapport de 1 à 5 l'intensité de l'irradiation, on ne peut déceler,

dans la région qui nous concerne, aucun changement, ce qui éliminerait l'absorption par OH ou H₂O₂.

Les figures 29 et 30 donnent les coefficients d'extinction normaux :

$$K = \frac{1}{I} \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \frac{T}{273} \frac{760}{p}$$

pour la cuve de 1 cm (fig. 29) aux pressions de 3,15, de 4,3 et de 8,05 mm Hg et pour la cuve de 20 cm (fig. 30) aux pressions de 0,5, de 1,34 et de 5,0 mm Hg.

L'absorption commence du côté des grandes longueurs d'onde vers 1880 Å environ, ce qui fournit une valeur limite de l'énergie de dissociation de 6,6 volts.

Nous sommes seule à signaler le désaccord à la loi de Beer-Lambert, mais il faut remarquer qu'alors que nous avons utilisé trois cuves de longueurs différentes, les autres observateurs semblent s'être servis d'une seule cuve et que, si leurs valeurs de coefficients d'absorption et les nôtres sont du même ordre de grandeur, Watanabe et Murray Zelikoff signalent que leur valeur du coefficient d'absorption au maximum est d'environ 15 % plus élevé que les valeurs des trois maxima de Wilkinson et Johnston et d'environ 20 % plus faible que la valeur donnée par Harrison, Cederholm et Coffin [58]. La moyenne des pressions étudiée par Wilkinson et Johnston étant plus élevée que celle de Watanabe et Murray Zelikoff, la différence de leurs coefficients d'absorption concorde avec l'écart à la loi de Beer-Lambert que nous avons observé. Il serait intéressant de savoir si Harrison, Cederholm et Coffin ont au contraire travaillé dans un domaine de pressions plus basses.

Il est normal que la plupart des observateurs ne mentionnent pas les maxima d'absorption que nous n'avons pu déceler que par une analyse microphotométrique. A l'œil la bande semble continue. Ces maxima semblent correspondre à des bandes mal résolues, ce qui expliquerait que la position et le nombre des sommets paraissent varier d'un observateur à l'autre suivant les conditions expérimentales. En effet, les bandes à 1608 et 1718 Å de Wilkinson et Johnston semblent coïncider avec deux des nôtres et on peut admettre que nos bandes à 1639, 1654 et 1669 sont inscrites dans leur troisième bande à 1648 Å.

Watanabe et Murray Zelikoff n'observent que ce qu'ils appellent des « indications » de bandes d'une amplitude de 5 % au maximum au-dessus du continu et les assimilent à des erreurs d'expérience. Au cours de notre étude, la position de ces maxima

est reproductible et leur amplitude d'environ ± 10 % par rapport au continu semble prouver leur existence.

Absorption de la vapeur d'eau à haute température [70]. — Nous n'avons trouvé dans la littérature aucune donnée sur l'absorption ultraviolette de la vapeur d'eau à haute température. Dans l'infrarouge, citons le travail de Taylor, Benedict et Strong [140] qui étudient la transmission atmosphérique à haute température et constatent, à 500° C, l'apparition de 100 nouvelles raies de rota-

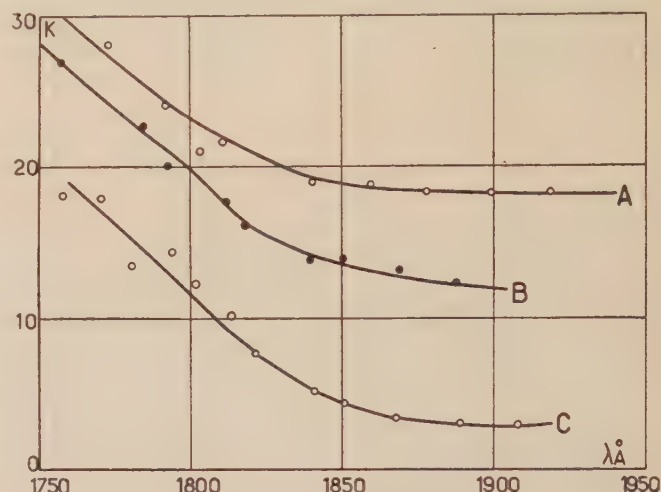


Fig. 31. — Coefficients d'extinction de la vapeur d'eau à différentes températures.

Longueur de la cuve : 20 cm. A, $p = 0,80$ mm Hg à 573° K. B, $p = 0,50$ mm Hg à 293° K. C, $p = 1,34$ mm Hg à 293° K.

tion pure de 410 à 950 cm⁻¹ et un élargissement de la bande de l'eau à 6 μ.

Nous avons été limitée en longueur d'onde, dans cette étude, par la diminution de la transparence du quartz aux températures élevées. De plus, nous redoutons qu'à haute température, il ne se produise une interaction quartz-vapeur d'eau, peut-être encore activée par l'irradiation ultraviolette, et que le produit d'une réaction éventuelle ne vienne perturber nos mesures. Une analyse spectrographique⁽¹⁾ a décelé dans un résidu de l'ordre de 0,5 milligramme laissé par évaporation de l'eau après une série d'expériences, la présence de silicium comme constituant essentiel; il est possible que le silicium provienne de la dissolution du quartz par la vapeur d'eau à haute température.

Nous avons observé une bande large avec plusieurs maxima, analogue à celle que nous avons

(1) Nous remercions ici M^{lle} Lagrange qui a effectué cette analyse spectrographique et M. Duval qui a bien voulu s'intéresser à la question.

décrite à la température ordinaire. La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. A une température donnée, le coefficient d'extinction normal diminue lorsque le produit pl (p pression de la vapeur, l longueur de la cuve) augmente. De plus, nous remarquons une augmentation de l'absorption lorsque la température s'élève. Pour les raisons données précédemment et à cause de la complexité du spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans cette région, nous préférons ne pas indiquer de valeur numérique précise du coefficient d'extinction pour des températures, des pressions et des longueurs de cuves différentes. La figure 31 est donnée à titre d'indication de l'ordre de grandeur des variations en fonction de la température. Elle représente aux environs de 1 800 Å, le coefficient d'extinction normal à la température ordinaire pour une pression de 0,5 mm Hg (B) et pour une pression de 1,34 mm Hg (C) et à 573° K pour 0,8 mm Hg (A). Dans les trois cas, la longueur de la cuve est de 20 cm.

Absorption de la vapeur d'eau lourde. — Dans l'espoir d'élucider la nature des transitions observées dans H_2O , nous avons entrepris aussi une étude de la vapeur de D_2O [77].

Il n'a été fait aucune étude quantitative de l'absorption de la vapeur d'eau lourde dans notre région. La seule étude, qualitative, est celle de Franck et Wood [41] qui constatent la présence d'une bande analogue à celle de l'eau légère vers 1 700 Å. La limite supérieure de longueur d'onde est déplacée de 900 à 1 200 cm^{-1} vers les courtes longueurs d'onde dans le cas de l'eau lourde. Une étude de Cassel [71] sur la glace lourde constate de même un déplacement d'une bande continue analogue à celle de la glace légère, d'environ 1 300 cm^{-1} du côté des courtes longueurs d'onde. Les travaux de M^{me} Doucet [30] sur l'eau lourde liquide établissent également une plus grande transparence vers 1 900 Å de l'eau lourde par rapport à l'eau légère, par comparaison avec les mesures de Tsukamoto [146] sur H_2O , ce qui correspond à un déplacement vers les courtes longueurs d'onde.

Nous avons fait un grand nombre de spectres de l'eau lourde en faisant varier la pression et la longueur de la cuve : pour chacune des trois cuves environ 25 spectres, à des pressions variables.

Les spectres obtenus sont tout à fait analogues à ceux de l'eau ordinaire. On retrouve une bande continue avec plusieurs maxima. La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. La figure 32 représente les coefficients d'extinction de la vapeur d'eau lourde pour une cuve de 1 cm de longueur et des pressions de 3,55 et 8,40 mm Hg.

Si on compare les spectres obtenus avec la cuve la plus longue à ceux de l'eau ordinaire, on observe un déplacement vers les courtes longueurs d'onde de la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'onde d'environ 30 Å, soit 900 cm^{-1} , en accord avec les observations de Franck et Wood.

Fait important, les longueurs d'onde des maxima des bandes sont, aux erreurs d'expérience près, les

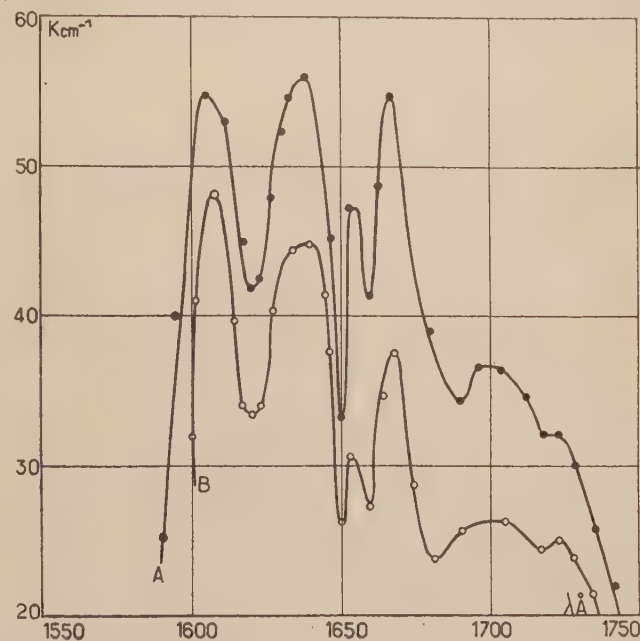


FIG. 32.

Coefficients d'extinction de la vapeur d'eau lourde.

Longueur de la cuve : 1 cm. A, $p = 3,55$ mm Hg. B, $p = 8,4$ mm Hg.

mêmes que pour l'eau ordinaire. Les coefficients d'extinction sont plus faibles vers les grandes longueurs d'onde. Ils sont du même ordre de grandeur que pour l'eau ordinaire vers les courtes longueurs d'onde.

Absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet extrême [3]. — Dans l'ultraviolet plus lointain le spectre de la vapeur d'eau se présente de la façon suivante :

— Une bande analogue à la précédente commençant vers 1 400 Å. Leifson [86] la voit continue. Rathenau [121] et Hopfield [65] signalent une structure diffuse. Watanabe et Murray Zelikoff [157] indiquent quelques discontinuités dans la courbe d'absorption.

— Une série de bandes que Rathenau et Hopfield voient plus ou moins diffuses et qui aboutissent à un continu d'absorption à environ 12,7 volts. Price [118] avec un spectrographe de forte dispersion (2,3 Å/mm) est parvenu à résoudre une grande

partie de la structure de rotation de ces bandes et à identifier des séries de Rydberg qui conduisent au premier potentiel d'ionisation de H_2O (12,56 volts). Une étude quantitative des coefficients d'absorption a été faite au-dessus de 1 050 Å par Watanabe et Murray Zelikoff.

— Un grand nombre de bandes diffuses avec des continus d'absorption plus ou moins nets, l'un observé par Henning [61] à 16,5 e.v. et par Rathe-

nau et de l'étroitesse des raies d'absorption, nous ne donnons pas de véritable courbe d'absorption. Les points expérimentaux sont représentés par des droites verticales, cf. [114-160]. La courbe des minima d'absorption en pointillé représente le fond continu.

On observe deux régions d'absorption intense (droites verticales) correspondant probablement à des bandes diffuses, l'une vers 340 Å, l'autre vers

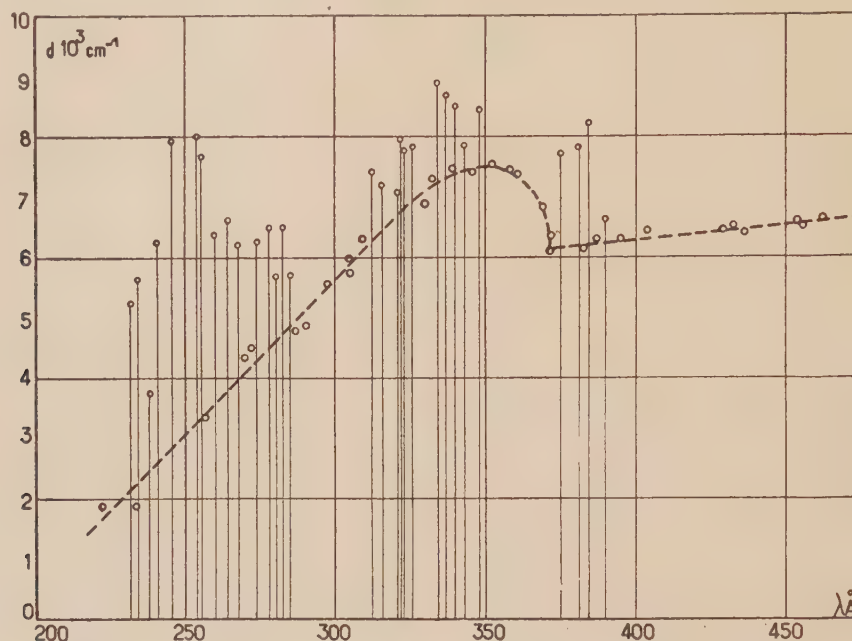


Fig. 33. — Absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet extrême.

nau à 16,7 e.v., l'autre par Rathenau seulement à 17,8 e.v.

Aucune étude n'a été faite au-dessous de 500 Å et aucune mesure photométrique au-dessous de 1 050 Å.

Nous avons entrepris une étude photométrique de la région inexplorée, 200-500 Å, mais nous ne donnons qu'un profil de la courbe d'absorption et non des valeurs absolues des coefficients d'extinction, parce que, faute d'un manomètre absolu, la détermination de la pression de la vapeur d'eau a été jusqu'ici très peu précise.

La figure 33 indique ce profil de la courbe d'absorption, c'est-à-dire la valeur en cm^{-1} du coefficient :

$$d = 1/l \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

l étant la longueur du chemin optique en centimètres (de 50 à 80 cm) à la température ordinaire, pour une pression de 10^{-2} mm Hg environ.

En raison du spectre discontinu émis par la

source et de l'étroitesse des raies d'absorption, nous ne donnons pas de véritable courbe d'absorption. Les points expérimentaux sont représentés par des droites verticales, cf. [114-160]. La courbe des minima d'absorption en pointillé représente le fond continu.

B. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

I. — Théorie des orbitales moléculaires

Il existe actuellement deux méthodes principales de représentation électronique des molécules polyatomiques. La première en date est celle des fonctions de liaison qui représente la molécule par une superposition pondérée des formules ioniques ou covalentes possibles pour cette molécule. Cette méthode est très proche des représentations chimiques classiques et considère la molécule comme composée d'atomes qui gardent leurs caractères propres même lorsqu'ils sont liés chimiquement. La première mise en œuvre de cette théorie a été effectuée par Heitler et London [60] pour la molé-

cule d'hydrogène. Slater [136] et Pauling [111] ont appliqué la méthode aux molécules complexes et, en particulier aux molécules conjuguées, ce qui constitue la méthode de la résonance ou de la mésomérie.

La seconde méthode qui est la plus simple et qui permet une représentation plus immédiate des états excités est la méthode des orbitales moléculaires. Elle a été développée par Hund [67], Mulliken [102], Herzberg [62] et Lennard-Jones [87]. On trouvera des exposés récents de cette théorie dans un certain nombre d'ouvrages [63-139-25-120] et un développement mathématique dans un article de Roothaan [126]. Nous rappellerons brièvement les principes de la théorie des orbitales moléculaires que nous utiliserons pour la représentation des molécules H_2O et D_2O .

La méthode des orbitales moléculaires est une extension de la théorie de Bohr des configurations électroniques des atomes et de la méthode du champ self-consistant aux molécules. D'après le principe de Franck-Condon, les noyaux sont considérés comme fixes dans les processus d'excitation et d'ionisation. Il sera question d'excitation et d'ionisation verticales. Chaque électron est placé dans le champ de l'ensemble de la molécule, mais on néglige la répulsion des autres électrons.

A chaque électron, on associe une fonction d'onde ou orbitale moléculaire (MO) qui est l'analogue en mécanique quantique d'une orbite électronique et qui dépend des coordonnées d'espace de cet électron seulement :

$$\varphi_i^\mu = \varphi_i(x^\mu, y^\mu, z^\mu)$$

où les indices μ et i correspondent respectivement aux coordonnées du μ^e électron et des différentes orbitales moléculaires.

Une fonction d'onde plus complète, mais moins utilisée, sera la spinorbitale moléculaire (MSO)

$$\psi_K^\mu = \psi_K(x^\mu, y^\mu, z^\mu, s^\mu)$$

où K est l'indice des différentes MSO. C'est le produit d'une orbitale moléculaire et d'une fonction d'onde de spin monoélectronique.

La fonction d'onde totale est un produit antisymétrisé des spinorbitales moléculaires :

$$\Phi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_N^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix}$$

Les orbitales moléculaires sont essentiellement polyconcentriques. La densité du nuage électronique

associé à une orbitale est φ^2 ou $\varphi\varphi^*$ si φ est complexe. Chaque orbitale moléculaire doit être une représentation du groupe de symétrie défini par l'arrangement de la molécule. Pour les molécules à l'état normal, les orbitales doivent être surtout de liaison, c'est-à-dire qu'elles doivent donner une densité électronique élevée entre les noyaux sur lesquels elles sont centrées. Pour les molécules à l'état excité, on peut trouver des orbitales d'antiliason donnant une densité électronique particulièrement faible entre les noyaux. Il existe aussi des orbitales de non liaison.

Chaque orbitale est définie par certains nombres quantiques et est associée à une certaine valeur d'énergie très proche de l'énergie requise pour enlever l'électron correspondant de la molécule par ionisation. L'énergie totale de la molécule est la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées, compte tenu d'une certaine interaction entre les électrons.

Le calcul des orbitales moléculaires se fait par la résolution de l'équation de Schrödinger en tenant compte du principe de Pauli et est très compliqué. Le problème a été simplifié en remplaçant les orbitales moléculaires des niveaux intérieurs de la molécule par des orbitales atomiques et celles des niveaux de valence par des combinaisons linéaires des orbitales atomiques. Cette approximation, assez grossière, appelée L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals) a conduit à des résultats en assez bon accord avec l'expérience. Cette hypothèse peut se justifier *a priori* d'une façon très intuitive si nous considérons l'hamiltonien d'un électron d'une orbitale à deux centres au voisinage d'un noyau A. Les termes les plus importants seraient ceux de l'hamiltonien d'un électron dans l'atome A. Cela signifie qu'au voisinage de A, la fonction d'onde est proche de l'orbitale atomique φ_A et au voisinage de B de φ_B . La méthode L.C.A.O. traduit cela par $\varphi = N(\varphi_A + \lambda\varphi_B)$; N est un facteur normalisant.

$$N^{-2} = \int \varphi_A \varphi_A d\tau + 2\lambda \int \varphi_A \varphi_B d\tau + \lambda^2 \int \varphi_B \varphi_B d\tau.$$

Si les fonctions φ_A et φ_B sont normalisées séparément,

$$N^{-2} = 1 + \lambda^2 + 2\lambda S$$

où $S = \int \varphi_A \varphi_B d\tau$ est l'intégrale de recouvrement.

On peut calculer la valeur des coefficients en appliquant la méthode des variations de Ritz [112] qui consiste à écrire que l'énergie de l'orbitale est stationnaire et qui conduit à la résolution d'un système d'équations séculaires classiques. Pratiquement, une détermination approchée des coefficients peut se faire aussi avec l'aide de données expérimentales.

tales telles que le moment dipolaire et l'électro-négativité. Des échelles d'électronégativité ont été établies par Pauling [113] et Mulliken [103].

On distingue généralement les orbitales localisées et les orbitales non localisées. Une orbitale moléculaire est localisée dans la région d'une liaison chimique lorsqu'elle est attribuée aux deux électrons de cette liaison. Dans les cas simples, il est préférable d'utiliser des orbitales localisées qui donnent une image de la liaison chimique plus proche de la réalité.

Un certain nombre de conditions doivent être remplies par deux orbitales atomiques pour qu'elles puissent se combiner à l'intérieur d'une orbitale moléculaire. Il faut que les énergies des orbitales dans leurs atomes respectifs soient du même ordre de grandeur, que les nuages électroniques des deux fonctions se recouvrent le plus possible et que leurs symétries par rapport aux éléments de symétrie de la molécule soient les mêmes.

Pour certains éléments (l'exemple classique est le carbone), Pauling [110] a introduit le concept d'hybridation et a admis que les orbitales atomiques qui interviennent dans les liaisons chimiques et par conséquent dans les orbitales moléculaires, ne sont pas de pures orbitales s , p , etc., mais des orbitales mixtes, hybrides, obtenues par une combinaison pondérée des précédentes.

Les symboles utilisés dans la représentation des orbitales moléculaires varient d'un auteur à l'autre.

Pour les molécules diatomiques, les fonctions d'onde sont déterminées par leur symétrie par rapport à l'axe moléculaire, leur caractère de liaison ou d'antiliason et les orbitales atomiques en lesquelles elles se séparent à de grandes distances.

Les orbitales symétriques par rapport à l'axe sont appelées orbitales σ . La composante de leur moment angulaire par rapport à l'axe de liaison est nulle. A des composantes de moment angulaire égales à une ou deux unités, correspondent des orbitales π ou δ .

Le caractère de liaison ou d'antiliason d'une orbitale est déterminé par la densité du nuage électronique entre les noyaux et par le signe relatif des orbitales atomiques qui y participent. Une fonction $\varphi_A - \varphi_B$ est d'antiliason et est désignée par le symbole σ^* ou π^* comportant un astérisque. Une fonction $\varphi_A + \varphi_B$ est de liaison et ne comporte pas d'astérisque.

Pour une molécule polyatomique, il faut en premier lieu chercher à déterminer les représentations irréductibles pour chaque sorte de symétrie possible. La plupart des types de symétrie possibles sont inclus parmi ceux des trente-deux classes de cris-

taux. Pour chaque classe, il y a un groupe de symétrie composé de toutes les opérations auxquelles on peut soumettre la molécule ou le cristal sans changer son apparence vue d'une position déterminée [96] [64]. On définit un état ou une orbitale par rapport à ces opérations par une lettre capitale pour les états électroniques résultants, minuscule pour les orbitales, accompagnée d'un indice à droite qui peut avoir différentes significations et d'un exposant à gauche pour les états résultants qui indique la multiplicité.

A, a correspondent à des états ou orbitales symétriques par rapport à une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de l'axe principal d'ordre n , B, b à des états ou orbitales antisymétriques.

Les symboles ' et '' traduisent la symétrie ou l'antisymétrie par réflexion sur un plan σ_h perpendiculaire à l'axe principal.

Des symboles (s), ($2px$), (σ), (π) indiquent que l'orbitale moléculaire en question est dérivée de ou reliée à un type particulier d'orbitale atomique ou diatomique.

On représente une molécule en indiquant côte à côte les orbitales constituantes, l'énergie décroissant de la gauche vers la droite.

Le nombre d'électrons dans chaque orbitale est donné en exposant.

II. — Structure et représentation de la molécule H_2O

Les premières études théoriques de la molécule d'eau ont été faites à l'aide de la méthode des fonctions de liaison. Nous citerons les travaux de Slater [136], de Coolidge [24] et de Van Vleck et Cross [149]. Nous allons voir qu'ils ont été suivis de nombreux travaux basés principalement sur la méthode des orbitales moléculaires.

D'après le spectre infrarouge de la molécule d'eau [64], il a été établi qu'elle n'était pas linéaire, mais qu'elle appartenait au groupe C_{2v} , c'est-à-dire qu'elle possédait deux plans de symétrie σ_v , à savoir le plan de la molécule et le plan perpendiculaire bissecteur de l'angle HOH, et un axe de symétrie d'ordre 2, C_2 , intersection des deux plans de symétrie. On compte trois éléments de symétrie, mais chacun d'eux est une conséquence des deux autres. Il y a donc quatre types de symétrie possibles qui peuvent être caractérisés brièvement par ++, +—, —+, ——. Les symboles appropriés aux orbitales moléculaires non localisées de H_2O sont donnés dans le tableau II. L'axe des z bissecte l'angle HOH et se trouve dans le plan moléculaire. L'axe des y aussi se trouve dans le plan moléculaire et est parallèle

à la droite H H. $C_2(z)$ signifie une rotation de 180° autour de l'axe des z . $\sigma_v(xz)$ et $\sigma_v(yz)$ représentent une réflexion dans le plan xz ou yz . I représente l'opération identité. Les $+1$ ou -1 indiquent que la fonction d'onde change ou ne change pas de signe lorsqu'on effectue une des opérations de symétrie.

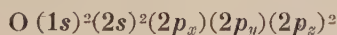
TABLEAU II

	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1	$+1$	$+1$	$+1$	$+1$
A_2	$+1$	$+1$	-1	-1
B_1	$+1$	-1	$+1$	-1
B_2	$+1$	-1	-1	$+1$

Notons que certains auteurs inversent les définitions de B_1 et B_2 .

Un schéma élémentaire de la molécule d'eau peut être obtenu à partir des orbitales moléculaires localisées. Adoptons pour le moment un nouveau système de coordonnées, nous réservant de revenir au précédent au sujet des orbitales moléculaires non localisées. Le plan xy est le plan de la molécule. L'atome d'oxygène est à l'origine et nous prendrons comme axes Ox , Oy les directions perpendiculaires correspondant aux maxima de localisation des électrons non couplés $2p_x$ et $2p_y$ de l'atome d'oxygène.

Rappelons la structure de l'atome d'oxygène :



et cherchons à coupler avec ses électrons de valence $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ou $2p_z$, les électrons $1s$ des deux atomes d'hydrogène.

Les électrons $2s$ sont trop fortement liés pour jouer un rôle important dans la formation de la molécule. Les électrons $2p_z$ ne peuvent pas se combiner avec les électrons $1s$ des atomes d'hydrogène en raison de leur antisymétrie par rapport au plan xy . On admet alors que les électrons $1s$ se combinent avec $2p_x$ et $2p_y$ de l'atome d'oxygène et que, pour satisfaire au critère de recouvrement maximum, les atomes d'hydrogène sont placés sur les axes Ox , Oy . Il apparaîtrait alors deux orbitales moléculaires localisées du type σ qui devraient faire entre elles un angle droit et avoir la forme

$$I = \varphi(H_1, 1s) + \lambda \varphi(0, 2p_x)$$

$$II = \varphi(H_2, 1s) + \lambda \varphi(0, 2p_y)$$

Ces fonctions d'onde représenteraient la liaison OH.

La figure 34 donne une image des fonctions d'onde : en haut des orbitales atomiques avant combinaison et en bas des orbitales moléculaires localisées de la molécule H_2O .

En passant, signalons avec Mulliken [1021] que le coefficient λ peut être déterminé d'une façon très approximative à l'aide de considérations d'électro-négativité. Il exprime grossièrement la polarité

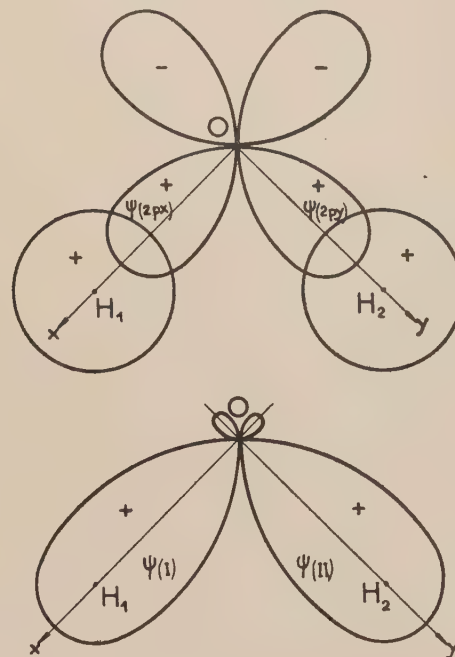


FIG. 34. — Structure de la molécule d'eau.

totale en écrivant la formule $(H^{+0,4})_2 O^{-0,8}$ où les exposants représentent approximativement la charge moyenne nette des deux atomes en prenant comme unité la charge de l'électron.

La représentation par les orbitales localisées met en évidence la formation d'un angle de valence de 90° . L'expérience vérifie assez bien cette conclusion puisque Dennison et Darling [29] ont évalué cet angle à $104^\circ 31'$. L'écart de 90° à $104^\circ 31'$ s'explique par la répulsion des deux atomes d'hydrogène et par l'intervention des électrons isolés $(2s)^2$ qui forment avec les orbitales p des orbitales hybrides $s - p$. D'après des calculs de Heath et Linnett [59] la répulsion entre les atomes d'hydrogène semble moins importante que l'hybridation des orbitales $s - p$.

Hund [68] et Mulliken [102 g.1] ont les premiers utilisé les orbitales moléculaires non localisées pour la structure de la molécule d'eau. Mulliken a écrit la configuration électronique de l'état normal de

H₂O, en supprimant les électrons intérieurs, comme suit : $(2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2p_xb_1)^2, {}^1A_1$

Les axes pour les orbitales moléculaires non localisées de H₂O ont été définis au début du paragraphe : l'axe des z bissecte l'angle HOH et l'axe des x est perpendiculaire au plan moléculaire. $2s$ et $2p_x$ sont des orbitales d'atome d'oxygène de non liaison. $[y]$ et $[z]$ participent aux liaisons OH et ont les formes suivantes :

$$[y] = a(2p_y)_0 + \frac{b(\alpha - \beta)}{N}$$

$$[z] = c(2p_z)_0 + \frac{d(\alpha + \beta)}{N}$$

α et β représentent les orbitales $1s$ des deux atomes d'hydrogène et le noyau α est placé dans la région des y positifs. Les combinaisons $\alpha + \beta$ et $\alpha - \beta$ présentent l'avantage de tenir automatiquement compte de la symétrie de la molécule.

Mulliken a calculé les potentiels d'ionisation verticaux et a trouvé, pour les différents électrons, les valeurs suivantes :

12,7 e.v. pour $(2p_xb_1)$

17 e.v. pour (za_1)

18 e.v. pour (yb_2)

32 e.v. pour $(2sa_1)$

la représentation de Mulliken présuppose que les électrons $(1s)^2$, $(2s)^2$ et $(2p_x)^2$ ne prennent pas part directement à la formation de la liaison et ne sont pas altérés dans la molécule. En réalité les forces de distorsion dues aux atomes d'hydrogène voisins sont très suffisantes pour que les électrons isolés ne restent pas dans ces orbitales. Pople [115] étudie la structure de H₂O par une méthode différente qui essaie d'éviter l'usage de la structure électronique des atomes libres et introduit un système d'orbitales moléculaires hybrides de liaison et de non liaison. L'intervention des orbitales de non liaison est importante surtout dans la détermination des moments dipolaires qui ne proviennent pas uniquement, comme l'avaient supposé Mulliken et Pauling, du transfert partiel des électrons de liaison des orbitales d'hydrogène à l'oxygène plus électronégatif.

La représentation la plus complète des orbitales s'obtiendra en groupant les orbitales atomiques suivant leurs symétries dans le groupe C_{2v} . $2px$ de l'oxygène est la seule de symétrie b_1 et restera solitaire. $2py$ de l'oxygène et $\alpha - \beta$ de l'hydrogène sont les seules de symétrie b_2 et seront associées

pour donner une orbitale de liaison. Toutes les autres, à savoir $2pz$, $2s$ et $1s$ de l'oxygène et $\alpha + \beta$ de l'hydrogène sont de symétrie a_1 et seront associées pour former trois orbitales a_1 .

Ellison et Shull [36] ont fait le calcul des orbitales et ont trouvé les représentations orthogonales suivantes :

$$1a_1 = -0,0039(\sigma_1) + 1,0002(1s) + 0,0163(2s) + 0,0024(2pz)$$

$$2a_1 = 0,208(\sigma_1) - 0,029(1s) + 0,845(2s) + 0,133(2pz)$$

$$3a_1 = 0,393(\sigma_1) - 0,026(1s) - 0,461(2s) + 0,827(2pz)$$

$$1b_2 = 0,613(\sigma_2) + 0,543(2py)$$

$$1b_1 = (2px)$$

$$\text{où } (\sigma_1) = 2^{-\frac{1}{2}}(0,8529)[1s(h_1) + 1s(h_2)]$$

$$\text{et } (\sigma_2) = 2^{-\frac{1}{2}}(1,2645)[1s(h_1) - 1s(h_2)]$$

Ils ont également fait un calcul approché en remplaçant la couche moléculaire interne $1a_1$ par une orbitale atomique $1s$ de l'oxygène et ont obtenu des représentations non orthogonales :

$$1a_1 = (1s)$$

$$2a_1 = 0,25(\sigma_1) + 0,82(2s) + 0,12(2pz)$$

$$3a_1 = 0,50(\sigma_1) - 0,55(2s) + 0,76(2pz)$$

$$1b_2 = 0,59(\sigma_2) + 0,57(2py)$$

$$1b_1 = (2px)$$

Les énergies orbitales sont données dans le tableau suivant et peuvent être assimilées aux opposés des potentiels d'ionisation correspondants.

ENERGIES ORBITALES	CALCUL APPROCHÉ	CALCUL COMPLET
$1a_1$	— 559,1 e.v.	— 557,3 e.v.
$2a_1$	— 37,4	— 36,2
$1b_2$	— 19,2	— 18,6
$3a_1$	— 14,2	— 13,2
$1b_1$	— 12,8	— 11,8

Pople [116], bien qu'il ne conteste pas l'importance de ces orbitales dans une discussion de processus spectroscopiques tels que l'ionisation, met en doute leur valeur en tant que représentation de la structure électronique de l'état de base, leur reprochant de ne pas mettre en relief le rôle de non liaison de $1a_1$ et $2a_1$ et donne à son tour des orbitales, obtenues par une transformation unitaire

des précédentes, mieux appropriées au calcul de polarité :

$$\begin{aligned} 1a'_1 &= 1,00 (1s) + 0,016(2s) + 0,009(2pz) \\ 2a'_1 &= -0,013(1s) + 0,962(2s) - 0,269(2pz) \\ 3a'_1 &= 0,269[h_1(1s) + h_2(1s)] \\ &\quad - 0,046(1s) - 0,012(2s) + 0,793(2pz) \\ 1b_2 &= 0,548[h_1(1s) - h_2(1s)] \\ &\quad + 0,543(2py) \\ 1b_1 &= (2px) \end{aligned}$$

Mulliken et Ellison et Shull sont d'accord pour attribuer à la molécule d'eau, en supprimant les électrons intérieurs, une représentation :

$$(a_1)^2 (b_2)^2 (a_1)^2 (b_1)^2 {}^1A_1$$

soit Mulliken :

$$(2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xb_1)^2 {}^1A_1$$

soit Ellison et Shull :

$$(2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2 {}^1A_1$$

Walsh [156] se basant sur le fait que les trois premiers potentiels d'ionisation de H_2O sont connus par des expériences d'impact d'électrons et que des séries de Rydberg correspondent à la première et à la troisième limites, conclut que ces limites sont dues à l'ionisation des électrons de non liaison b_1 et a_1 , puisque la formation de séries de Rydberg ne s'expliquerait pas par l'excitation d'électrons de forte liaison. Il donne donc comme configuration de l'état de base de H_2O , en conservant la notation d'Ellison et Shull, pour nous permettre de distinguer entre les deux orbitales a_1 de liaison et de non liaison,

$$(3a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (1b_1)^2, {}^1A_1$$

Il existe actuellement encore une telle confusion dans les résultats sur l'absorption de la vapeur d'eau dans la région aux environs de 15 e.v. que cette conclusion paraît un peu hâtive.

Il nous paraît plus prudent d'adopter la représentation des auteurs précédents :

$$(2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2 {}^1A_1$$

qui est vérifiée par leurs calculs.

Nous reviendrons plus loin sur la question de l'ionisation de l'électron de non liaison a_1 , ionisation à laquelle nous attribuons le continu aboutissant ou non d'une série de Rydberg, que nous avons observé à 33,5 e.v.

III. — Absorption de la vapeur d'eau et d'eau lourde dans l'ultraviolet de Schumann

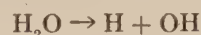
a) HISTORIQUE. — Si l'accord n'a pas encore été fait parmi les expérimentateurs quant à la forme exacte de la bande de la vapeur d'eau située vers 1 700 Å, il existe encore moins parmi les théoriciens quant à son interprétation.

La première tentative d'interprétation est celle de Goodeve et Stein [54] qui attribuent cette bande à une dissociation en une molécule d'hydrogène et un atome d'oxygène 1D . Dans une discussion qui fait suite à la communication de Goodeve et Stein, Herzberg fait remarquer qu'il semble difficile de croire que, par absorption de la lumière, en un processus direct, la molécule d'oxygène puisse être séparée de ses hydrures où les atomes H ne sont guère liés. Il pense plutôt que le premier spectre d'absorption continu de H_2O correspond à la dissociation :



Cette interprétation est admise également à la même époque par Bonhoeffer et Harteck [18] et par Mecke [99].

Rathenau [121] qui observe des bandes diffuses dans cette région d'absorption est le premier à invoquer une prédissociation. Il admet une prédissociation dans une courbe de répulsion de la même forme :



et cherche à rattacher ses bandes aux fréquences de vibration de l'état fondamental de H_2O .

Une nouvelle hypothèse est apportée par Mulliken (111 g) qui admet que les états excités les plus bas de H_2O doivent correspondre à l'excitation de l'orbitale moléculaire de plus basse énergie, c'est-à-dire l'orbitale de non liaison ($2xb_1$). Comme le niveau excité le plus bas de ($2xb_1$) est ($3sa_1$), Mulliken attribue le continu observé à des transitions :

$$\begin{aligned} (2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xb_1)^2 {}^1A_1 &\rightarrow \\ (2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xa_1) (3sa_1) {}^1A_1 \end{aligned}$$

avec des transitions beaucoup plus faibles :

$$\begin{aligned} (2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xb_1)^2 {}^1A_1 &\rightarrow \\ (2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xa_1) (3sa_1) {}^3A_1 \end{aligned}$$

Il explique aussi le fait que la transition donne une absorption continue par une prédissociation, mais en $O(p^4, {}^1D) + H^2({}^1\Sigma_g^+)$.

Price, après une étude précise des bandes dans l'ultraviolet plus lointain, parvient à identifier un

certain nombre de bandes de plus grande énergie avec des transitions à des états supérieurs

$$(2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xa_1) (nsa_1), {}^{3,1}A_1,$$

avec $n = 4, 5, 6$, etc.

et à ranger ces bandes (en réalité il s'agit des moyennes des deux bandes d'un doublet) en une série de Rydberg

$$\nu_o^n = 101\,780 - \frac{R}{(n - 1,05)^2}$$

$n = 4, 5, 6$, etc.

dont la limite correspond au potentiel d'ionisation de l'électron de non liaison ($2xb_1$). Cette série est associée à la série de Rydberg $2p^3({}^4S) ns, {}^5S$ et 3S de l'oxygène atomique et les termes atomiques et moléculaires de ces deux séries sont peu différents. Price associe aussi une autre série avec la série de termes atomiques $2p^3({}^4S) np, {}^5P$ et 3P .

Price annonce alors, d'après la formule donnée plus haut, un premier terme de sa série pour $n = 3$, situé aux environs de $1\,600 \text{ \AA}$, c'est-à-dire dans la région d'absorption continue qui nous intéresse. Il admet que ce continu représente le premier terme de sa série de Rydberg, avec un effet de photodissociation dû à l'interaction des orbitales de liaison OH. Il explique les bandes observées par Rathenau à l'intérieur du continu comme une structure de vibration correspondant à la fréquence de vibration de $1\,600 \text{ cm}^{-1}$ dans l'état fondamental. Le premier terme de la série de Rydberg en question correspond bien à la transition proposée par Mulliken, c'est-à-dire une transition à un état supérieur

$$(2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xa_1) (3sa_1) {}^{3,1}A_1.$$

Walsh [156] a aussi essayé d'interpréter la transition de longueur d'onde la plus élevée de H_2O . Comme sa représentation de H_2O ne coïncide pas avec celle de Mulliken, Shull et Ellison que nous avons adoptée, nous ne donnerons que les termes de plus basse énergie de sa représentation qui correspondent à ceux de Mulliken et qui sont les seuls à intervenir ici.

Il formule la transition :

$$\dots (b_1)^2 {}^1A_1 \quad \dots (b_1) (a_1) {}^1B_1$$

où l'orbitale supérieure a_1 représente ou bien l'orbitale $3s$ de l'atome d'oxygène, ou bien une orbitale d'antiliason construite par la combinaison des deux orbitales atomiques d'hydrogène $1s$ en phase et d'une orbitale $2pz$ de l'atome d'oxygène en opposition de phase. Il pense que la nature continue de la transition doit indiquer plutôt une transition à un état répulsif comportant un électron d'une orbi-

tales d'antiliason. Il essaie d'associer les bandes observées par Wilkinson et Johnston à $1\,608$, $1\,648$ et $1\,718 \text{ \AA}$ avec les fréquences de vibration de l'état fondamental de H_2O . La séparation des bandes $1\,608$ et $1\,648$ ($1\,520 \text{ cm}^{-1}$) serait associée à la fréquence $1\,595 \text{ cm}^{-1}$ et la séparation de $1\,648$ et $1\,718$ ($3\,388 \text{ cm}^{-1}$) à la fréquence de $3\,655 \text{ cm}^{-1}$.

b) DISCUSSION. — Nous allons à notre tour chercher à élucider la nature de cette bande en nous basant sur les données nouvelles que nous apportons. Ces données sont en gros les suivantes :

Pour H_2O et D_2O , nous observons la présence de bandes diffuses à l'intérieur d'une bande continue et un désaccord très net à la loi de Beer-Lambert.

Pour H_2O , le coefficient d'absorption augmente avec la température (nous n'avons aucune raison de penser qu'il n'en serait pas de même pour D_2O).

Pour D_2O , on observe un déplacement de 900 cm^{-1} vers les courtes longueurs d'onde, du seuil (côté grandes longueurs d'onde) de la bande continue. Au contraire, les longueurs d'onde des bandes diffuses restent les mêmes que pour H_2O .

Nous allons discuter simultanément les résultats obtenus pour H_2O et pour D_2O car leur comparaison apporte de nouvelles bases à leur interprétation. Comme cette interprétation est la même dans les deux cas, nous ne traiterons intégralement que le cas de H_2O , nous réservant d'appliquer les mêmes conclusions au cas de D_2O .

1° Nature électronique des bandes. — Le premier fait important est la coïncidence des positions des bandes de H_2O et D_2O . Il nous conduit à affirmer que ces bandes sont dues à des transitions électroniques et non à un phénomène vibratoire et apporte un fondement plus solide à la compréhension de ces bandes.

En effet, s'il s'agissait de bandes de vibration, le système de bandes de D_2O serait contracté par rapport à celui de H_2O . Le rapport des fréquences de vibration de H_2O et D_2O est de l'ordre de la racine carrée de l'inverse du rapport des masses isotopiques de H et D, soit environ $\sqrt{2}$. Les fréquences fondamentales de H_2O et D_2O sont respectivement : $1\,595,0$, $3\,651,7$, $3\,755,8$ d'une part et $1\,178,7$, $2\,666$ et $2\,789 \text{ cm}^{-1}$ d'autre part. Cela entraînerait des déplacements notables pour ces bandes. Cette remarque infirme les hypothèses de Rathenau et de Walsh tentant de rattacher les maxima d'absorption observés dans H_2O aux fréquences fondamentales de la molécule.

2° Prédissociation. — La présence d'un fond

continu semble mettre en évidence, d'une façon indiscutable, une dissociation de la molécule. Cependant le désaccord à la loi de Beer-Lambert qui indique la présence d'une structure non résolue par notre spectrographe et la présence des bandes diffuses font plutôt penser à un phénomène de prédissociation [63] selon un processus analogue à l'effet Auger [4] pour les atomes.

Pour les molécules, il y a souvent coïncidence des niveaux qui correspondent à une dissociation en atomes ou ions avec un certain nombre de niveaux quantifiés. La possibilité de passer sans radiation d'un état discontinu à un état dissocié peut être responsable de bandes diffuses. Ce phénomène est celui de la prédissociation. Il se traduit en émission par un affaiblissement et une disparition d'un certain nombre de niveaux puisque seules les molécules qui ne sont pas décomposées peuvent émettre et la probabilité de décomposition est de l'ordre de 10 à 100 fois plus grande que celle de radiation.

Herzberg distingue différents types de prédissociation :

1) Le recouvrement d'un certain état électronique, c'est-à-dire de ses niveaux de vibration et de rotation, par le continu de dissociation appartenant à un autre état électronique, transition sans radiation à cet autre état électronique dissocié. Le principe de Franck-Condon exige que les surfaces potentielles se coupent ou soient au moins très proches l'une de l'autre. L'intégrale de recouvrement a alors une valeur élevée.

2) Le recouvrement des niveaux de vibration les plus élevés d'un état électronique d'une molécule polyatomique par un continu de dissociation rejoignant une limite de dissociation plus basse du même état électronique, prédissociation par vibration.

3) Le recouvrement des niveaux de rotation les plus hauts d'un niveau de vibration donné d'une molécule diatomique par le continu de dissociation appartenant au même état électronique, prédissociation par rotation.

Puisque l'étude du spectre de D_2O nous a montré la nature électronique des bandes, nous pouvons admettre que nous avons plusieurs exemples du cas 1 de prédissociation. Nous assistons au recouvrement successif de plusieurs états électroniques (c'est-à-dire de leurs niveaux possibles de vibration et de rotation) par le continu de dissociation appartenant à un autre état électronique. Nous sommes donc amenée à nous représenter le phénomène comme provenant de l'intersection (ou de la grande proximité en un point) de l'hypersurface poten-

tielle d'un état instable de dissociation et de plusieurs hypersurfaces potentielles d'états stables.

Ces hypersurfaces potentielles comportent vraisemblablement une structure de rotation analogue à celle observée par Price dans l'ultraviolet plus lointain. Les fréquences fondamentales de H_2O sont trop élevées pour que la structure de vibration puisse intervenir dans un domaine d'énergie aussi étroit que l'une de nos bandes diffuses. Les transitions des états stables à l'état instable ont lieu en un temps du même ordre que celui qui est requis par la rotation; l'énergie de rotation de la molécule n'est plus absolument quantifiée; la structure fine de rotation de la bande devient diffuse.

Le désaccord à la loi de Beer-Lambert s'explique par la résolution insuffisante de notre spectrographe qui est seulement d'un Å et ne permet pas d'obtenir cette structure fine. L'appareil intègre les raies d'absorption et les intervalles de transparence où n'apparaît que le fond continu et ne donne qu'un coefficient d'absorption apparente qui ne respecte pas la loi de Beer-Lambert et qui dépend de la pression du gaz, de la longueur de la cuve et de la température. De nombreux auteurs ont signalé des effets similaires [95, 158, 97].

Dans l'infrarouge, en présence d'un gaz étranger, une étude théorique de la question a été faite par Nielsen, Thornton et Dale [105] et, dans le cas particulier de nombreuses raies identiques équidistantes, par Elsasser [37]. Elsasser parvient à une loi de la forme $D = K \sqrt{lpP}$ où D est la densité optique, l la longueur de la cuve, p la pression partielle du gaz absorbant et P la pression totale. Nous obtenons une densité optique qui est grossièrement proportionnelle à $(pl)^{2/3}$. p est la pression du gaz absorbant seul. Cet effet est bien dans le même sens que celui prévu par Elsasser. La divergence est due au fait que nous ne sommes pas placés dans le cas idéal d'Elsasser (nombreuses raies identiques équidistantes). Il serait intéressant de faire une étude de l'absorption de la vapeur d'eau en présence d'un gaz étranger.

A haute température en particulier, la durée de vie de l'état prédissocié est réduite, ce qui entraîne un accroissement de la diffusion de la bande, puisque, d'après la relation d'incertitude d'Heisenberg, la demi-largeur b (en ergs) d'un état dont la durée de vie est τ , est donnée par

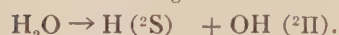
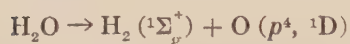
$$b = \frac{h}{2\pi\tau}$$

Dans ces conditions de résolution insuffisante, bien que le coefficient d'absorption intégré sur la largeur totale de la raie soit à peu près le même

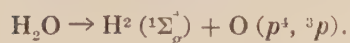
pour une raie plus ou moins élargie, l'accroissement de largeur de la raie fera plus que compenser la réduction du coefficient d'absorption au centre de la raie et un élargissement des raies entraînera une augmentation apparente de l'absorption. C'est bien ce que nous avons observé à haute température.

Reste à élucider la question de la nature des états instable ou stables mis en jeu.

3° *Nature de l'état continu.* — D'après les auteurs précédents, s'offrent deux possibilités de prédisso- ciation :



Nous envisagerons également la possibilité d'une autre transition :



Le tableau suivant donne les valeurs des énergies de ces trois transitions, calculées d'après des données numériques récentes empruntées à Herzberg [63], à l'exception de l'énergie de dissociation de l'oxygène = $117,96 \pm 0,04$ Kcal/mol [20].

1	$\text{H}^2 (^1\Sigma_g^+) + \text{O} (p^4, ^1\text{D})$	161,47 kcal	7,00 e.v.
2	$\text{H} (^2\text{S}) + \text{OH} (^2\Pi)$	118,5	5,14
3	$\text{H}^2 (^1\Sigma_g^+) + \text{O} (p^4, ^3\text{P})$	116,1	5,03

Nous remarquerons immédiatement que la valeur 7,0 e.v. de la transition 1 est supérieure à la valeur 6,6 e.v. seuil de la bande observée. Ceci semble bien exclure cette possibilité de dissociation.

Contre le schéma 3 dont l'énergie de transition paraît convenable, à l'inverse de celle du schéma 1 proposé par Goodeve et Stein et par Mulliken et contre lequel Herzberg opposait l'argument que les atomes H qui ont une faible liaison mutuelle, ont peu de chance de se séparer simultanément de O par simple absorption de la lumière, nous pouvons opposer le même argument.

En faveur du schéma 2, nous pouvons rassembler ici les arguments suivants :

1) Etant donnée la structure de la molécule H_2O (forte liaison O—H et faible liaison H—H), la dissociation en OH et H est plus plausible que celle en H_2 et O.

2) La valeur de l'énergie de dissociation 5,14 e.v. est inférieure au seuil de la bande.

3) Au cours d'études de dissociation et d'ionisation de la vapeur d'eau par impact d'électrons, Smyth et Mueller [137], Lozier [92], Mann, Hustrulid et Tate [94] sont d'accord pour signaler

l'apparition d'ions H^- à un potentiel voisin de 6,6 volts et pour l'attribuer à un processus.



soit :



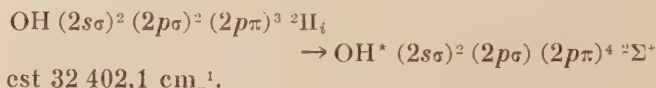
Il semblerait donc logique que le schéma obtenu par absorption de la lumière soit le schéma correspondant 2 où $\text{H}^- (^1\text{S})$ devient $\text{H} (^2\text{S})$.

4) Enfin Terenin et Neujmin [141] ont observé l'émission de bandes OH en fluorescence, par irradiation ultraviolette de H_2O entre les limites de transparence du quartz et de la fluorine, soit entre 1 200 et 1 500 Å. On peut considérer cette expérience comme une preuve d'une dissociation en $\text{OH}^* + \text{H}$ à l'intérieur de la bande de H_2O qui débute vers 1 400 Å et qui fait suite à celle qui nous intéresse.

Le schéma en est :



Or, l'énergie de la transition



On peut la comparer avec la différence des énergies correspondant aux maxima de ces deux bandes, maxima obtenus d'après nos données et celles de Watanabe et Murray Zelikoff [157]. Cette différence, de l'ordre de $22\,000 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas incompatible avec l'énergie calculée si on remarque que, d'une part, le profil des bandes est tel que la détermination du maximum est assez arbitraire et que, d'autre part, les deux surfaces de répulsion $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ et $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^*$ n'ont certainement pas la même courbure.

Pour toutes ces raisons, il nous semble donc que le schéma de prédisso- ciation le plus probable est le schéma 2 :



La dissociation se fait alors par passage de la molécule H_2O de symétrie C_{2v} à des états intermédiaires de symétrie C_s ou C_{1v} , c'est-à-dire à un seul plan de symétrie, puis à une configuration qui consiste en une molécule diatomique de symétrie $\text{C}_{\infty v}$ (un axe de symétrie d'ordre ∞ et une infinité de plans de symétrie passant par cet axe) :



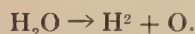
Il serait intéressant d'essayer de détecter directement la présence de radicaux OH dans la vapeur d'eau irradiée dans la bande considérée. Nous avons essayé de le faire par absorption dans l'ultraviolet

plus proche où les bandes de OH sont bien connues [109], mais nous avons opéré dans de mauvaises conditions de dispersion et de résolution et nous n'avons rien observé. Une méthode de détection plus précise serait peut-être le spectre d'absorption en ondes ultracourtes de vapeur d'eau irradiée en ultraviolet de Schumann. En effet, comme le font remarquer Sanders, Schwalow, Dousmanis et Townes [127], les largeurs des raies et les intensités absolues d'absorption en ondes ultracourtes permettent de déterminer la proportion de radicaux OH, par exemple dans une décharge.

Remarque. — La dissociation de H_2O en $H + OH$ a été obtenue depuis longtemps par de nombreuses autres méthodes [55]. Plusieurs auteurs : Bonhoeffer et Reichardt [19], Villars [150], Lewis et von Elbe [89], Justi et Lüder [79], Dwyer et Oldenberg [34] ont mesuré ou calculé les constantes d'équilibre des décompositions thermiques



et



Ils ont abouti à des valeurs très peu concordantes, mais on croyait pouvoir conclure que le second schéma est plus important jusqu'à 2 000° C tandis que le premier le devient aux températures plus élevées. Cependant, des expériences récentes de Tsuchiya [145] ont permis de déceler au spectromètre de masse, des radicaux libres OH parmi les produits de décomposition thermique de la vapeur d'eau à 1 200°. L'auteur admet qu'à cette température, le principal mécanisme de décomposition est le premier schéma.

Des décompositions photochimiques de l'eau suivant le schéma $H_2O \rightarrow OH + H$, comme processus primaire, ont été supposées également à des longueurs d'onde plus élevées, en présence de catalyseurs, par exemple le mercure (Wood [163], Gaviola et Wood [43], Senftleben et Rehren [131]) ou des solides tels que l'oxyde de zinc (Baur et Neuweiler [14]) ou le chlorure d'argent (Vogel [154], Eder [35], Sichling [134], Baur [12], Baur et Rebmann [13]).

Nous ne citerons que pour mémoire, parmi les travaux où OH apparaît comme produit de décomposition de H_2O , les multiples études de décharges ou d'effluves à travers la vapeur d'eau, par exemple les travaux récents de Leach [85] ou de M^{lle} Benoist [16] et les nombreuses études de radiochimie de l'eau et des solutions aqueuses (Weiss [159], Haïssinsky et Magat [56], M^{lle} Fiquet et M^{me} Bernas [39], etc.).

4° *Nature des états quantifiés.* — Les configurations excitées de H_2O sont encore mal connues. Les seules qui aient été identifiées spectroscopiquement sont les séries de Price correspondant aux excitations de l'électron de non liaison de l'atome d'oxygène ($2xb_1$), associées aux séries atomiques,

$$2p^1 (^4S) ns, {}^5S \text{ et } {}^3S$$

et

$$2p^3 (^4S) np, {}^5P \text{ et } {}^3P$$

de l'oxygène.

Nous avons vu que plusieurs auteurs envisageaient de placer dans la bande continue la transition $2xb_1 \rightarrow 3sa_1$.

Remarquons en passant que le terme

$$\nu_0^n = 101\,780 - \frac{R}{(n - 1,05)^2}$$

pour $n = 3$ ne se trouve pas vers 1 600 Å, mais à

$$\nu_0^3 = 72\,936 \text{ cm}^{-1}$$

ou $\lambda_0^3 = 1\,371 \text{ Å.}$

D'autre part, si nous calculons directement ce terme en admettant que les termes atomique et moléculaire sont égaux, c'est-à-dire en admettant que le terme $3s$ se trouve à la même distance énergétique du potentiel d'ionisation pour un électron $2p$ de l'atome d'oxygène lié dans H_2O , nous trouvons une énergie d'environ 8,1 e.v., soit une longueur d'onde de l'ordre de 1 540 Å qui est déjà plus proche de notre bande.

Cette approximation n'est justifiée que par la presque coïncidence constatée par Price des termes atomiques et des termes moléculaires pour $n = 4, 5, \dots$. Nous devons cependant remarquer que la différence entre ces termes augmente lorsque le nombre quantique diminue, la distorsion due à l'influence de la molécule augmentant et que le terme $3s$ de l'électron $2p$ de H_2O peut se trouver à une certaine distance de 1 540 Å. Pour $n = 4, 5, \dots$, etc., le terme moléculaire est plus petit que le terme atomique et il semblerait *a priori* que le terme moléculaire $3s$ devrait se trouver à une longueur d'onde plus faible que 1 540 Å, ce qui l'éloignerait encore de notre bande. Mais rien n'est moins certain, car le signe de la différence peut changer d'un état à l'autre avec passage d'un état légèrement liant à un état légèrement antiliant.

Ces considérations montrent simplement qu'il n'est pas impossible *a priori* que les états... ($2xb_1$) ($3sa_1$) 1B_1 et ($2xb_1$) ($3sa_1$) 3B_1 interfèrent avec la dissociation de H_2O , mais ces états expliqueraient la présence de deux bandes diffuses seule-

ment. Il faut donc faire appel à d'autres états excités de la molécule H_2O pour les autres bandes diffuses. Aucun autre état excité de $(2xb_1)$ ne semble se trouver dans la région d'énergie considérée. Les états excités qui interviennent sont donc ceux des orbitales de liaison.

Niira [106], reprenant la notation de Mulliken, a représenté les états excités les plus bas de H_2O de la façon suivante :

$(2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (2xb_1) (3sa_1) {}^{3,1}B_1$
(excitation de l'orbitale de non liaison)

$(2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1] (2xb_1)^2 (3sa_1) {}^{3,1}A_1$

$(2sa_1)^2 [yb_2] [za_1]^2 (2xb_1)^2 (3sa_1) {}^{3,1}B_2$

$(2sa_1)^2 [yb_2]^2 [za_1]^2 (3sa_1)^2 {}^1A_1$

Il serait possible de calculer les énergies électroniques de ces états par la méthode des orbitales moléculaires comme Mayer et Sklar [98], Mulliken [102 a], Niira [107], etc., l'ont fait pour le benzène.

Un calcul approché des énergies électroniques des états excités de H_2O a été fait également par Niira, mais en se basant sur une méthode d'approximation par orbitales atomiques. Les résultats sont donnés en fonction de l'angle HOH. Si nous admettons que l'angle HOH est 90° , les énergies de ces états au-dessus de l'état de base sont :

1A_1	0,00 e.v.	3B_1	4,19
	9,00		9,62
	11,38		10,86
	12,34	3A_2	4,19
1B_1	6,07		9,62
	11,39		10,86
		3B_2	3,80
1A_2	6,07		9,00
	11,39		10,07
			12,34
1B_2	8,79	5A_1	7,20
3A_1	4,78	5B_1	7,20
	8,79	5A_2	7,20

Nous constatons qu'un certain nombre de ces énergies sont du même ordre de grandeur que celles des bandes diffuses.

En raison de l'approximation de ce genre de calculs d'énergie et de l'approximation supplémentaire que nous avons introduite en admettant

l'angle HOH égal à $\frac{\pi}{2}$, nous ne chercherons pas à

identifier chacune des bandes à l'un des niveaux de Niira.

Nous dirons simplement que les transitions à certains des niveaux calculés par Niira doivent être responsables de la production des bandes diffuses.

5° Déplacement du seuil de la bande de D_2O . —

Le recul vers les courtes longueurs d'onde d'environ 990 cm^{-1} par rapport à H_2O , du seuil d'absorption de D_2O vers les grandes longueurs d'onde a déjà été interprété par Franck et Wood, par la différence des énergies de zéro des deux gaz isotopiques. En effet, dans la prédissociation en $\text{H} + \text{OH}$ ou $\text{D} + \text{OD}$, les deux surfaces d'énergie potentielle de l'état supérieur instable sont essentiellement fonction de la distance entre H et OH ou D et OD et sont sensiblement les mêmes pour les deux molécules isotopiques. Les états de base diffèrent par leurs énergies de zéro. On s'attend donc à trouver les seuils d'absorption de H_2O et D_2O décalés d'une quantité égale à la différence des énergies de zéro des deux molécules. Ces énergies ont été déterminées spectroscopiquement par Darling et Dennison [29] et sont :

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 13\,219 \text{ calories,}$$

$$E_{\text{D}_2\text{O}} = 9\,664 \text{ calories.}$$

Leur différence est :

$$3\,555 \text{ calories ou environ } 1\,240 \text{ cm}^{-1}.$$

On observe effectivement un déplacement vers l'ultraviolet du seuil de la bande, dans le cas de D_2O , de 900 cm^{-1} . Cette valeur est du même ordre de grandeur que la différence des énergies de zéro et est en bon accord avec les prévisions.

6° Absorption de la vapeur d'eau à haute température. — Comme nous l'avons déjà vu, il semble qu'on puisse attribuer l'augmentation de l'absorption, à haute température, à une augmentation de la diffusion de la bande due à une réduction de la durée de vie de l'état prédissocié consécutive à l'élévation de température.

Il est également possible qu'une dissociation thermique vienne se superposer à la dissociation photochimique.

D'après l'étude de Ley et Arends [90] sur l'absorption de NaOH et faute de données directes sur celles du radical OH libre, on peut envisager, superposée à l'absorption de H_2O , une forte absorption OH croissant avec la température étant donnée la décomposition thermique de H_2O . Cette réaction donne à 573° K une très faible teneur en OH, mais elle pourrait être catalysée par la présence d'une paroi de quartz à température élevée.

L'intervention d'une excitation dans H_2O de niveaux vibratoires supérieurs à l'état de base au fur et à mesure que la température s'élève pourrait expliquer l'augmentation de l'absorption et le déplacement de la bande vers les basses fréquences comme l'ont fait Gibson, Rice et Bayliss [45] pour Cl_2 et Br_2 et Vodar pour N_2O [152], mais ne suffirait pas à expliquer l'augmentation de l'absorption au maximum de la bande. En effet, dans ce cas, le maximum obtenu à haute température devrait être plus large et moins haut.

Pour juger de la possibilité de cette dernière hypothèse, nous allons calculer la population à $573^\circ K$ du niveau excité le plus bas de H_2O et voir si elle est assez élevée pour intervenir dans l'absorption.

Les fréquences fondamentales de H_2O sont :

$$\nu_1 = 3651,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 1595,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 = 3755,8 \text{ cm}^{-1}$$

Le niveau le plus bas est (0,1,0). D'après la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, le nombre N_v de molécules dans chacun des états vibratoires est proportionnel au facteur de Boltzmann :

$$e^{-\frac{G_0(v_1, v_2, v_3)hc}{kT}}$$

où $G_0(v_1, v_2, v_3)$ représente l'énergie du niveau considéré au-dessus du niveau vibratoire le plus bas.

Si nous désirons comparer au nombre total de molécules N , nous devons considérer que N est proportionnel, avec le même facteur de proportionnalité, à la somme des facteurs de Boltzmann pour tous les états, ou fonction de partition qu'on peut assimiler à l'unité pour ce calcul.

Pour H_2O , au niveau (0,1,0), la population qui est de l'ordre de 10^{-4} à la température ordinaire, est à $573^\circ K$, d'environ $1,8 \cdot 10^{-2}$, ce qui n'est pas négligeable et peut expliquer le déplacement du seuil de la bande vers les basses fréquences.

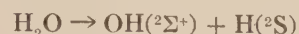
Il est évident que plusieurs de ces facteurs peuvent intervenir simultanément et que le dernier invoqué, en particulier, ne peut pas, à lui seul, expliquer le phénomène.

7° *Remarque sur l'interprétation de la bande de H_2O dont le seuil est voisin de 1400 Å.* — Les limites de notre appareillage ne nous ont pas permis l'étude de la deuxième bande de H_2O , mais il serait intéressant de connaître d'une façon précise le profil de cette bande. Elle semble en effet se présenter sous un aspect tout à fait analogue à celui de la

bande située vers 1800 Å. Certains auteurs la voient continue. Rathenau [121] et Hopfield [65] signalent une structure diffuse.

Elle doit vraisemblablement correspondre à une prédissociation. La nature de l'état continu semble avoir été mise en évidence avec certitude par les expériences de Terenin et Neujmin [141] qui ont observé l'émission de bandes OH en fluorescence, par irradiation de H_2O par une lumière de longueur d'onde voisine de 1400 Å.

Il s'agit du schéma de dissociation :



qui se trouve à une distance de $32.402,1 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus de $H_2O \rightarrow OH(^2\Pi) + H(^2S)$.

L'énergie de dissociation est de 9 e.v. environ.

Les états quantifiés se trouvent sans doute parmi les états excités calculés par Niira. Plusieurs de ces états ont une énergie voisine de 10 e.v.

IV. — Absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet extrême

Nous avons donné plus haut la valeur des potentiels d'ionisation verticaux calculés par Mulliken [102 g] et par Ellison et Shull [36] pour les différentes orbitales moléculaires de H_2O . L'ionisation de l'électron de non liaison ($1b_1$) ou ($2xb_1$) semble avoir été mise en évidence d'une façon certaine par les observations déjà citées, soit spectroscopiques d'Henning [61], Rathenau [121] et Price [118], soit d'ionisation par impact d'électrons de Mackay [93], Smyth et Bleakney [138], Smyth et Mueller [137], Mann, Hustrulid et Tate [94] et Price et Sugden [119]. Les valeurs expérimentales coïncident à peu près avec les valeurs calculées.

La situation est moins nette pour les électrons des orbitales de liaison ($3a_1$) et ($1b_2$), mais d'une part Henning et Rathenau observent des continus qu'on peut raisonnablement attribuer aux ionisations de ces électrons et, d'autre part, toutes les expériences d'ionisation par impact d'électrons donnent dans cette région des discontinuités dont la situation exacte et l'interprétation sont encore sujettes à discussion, mais dont la valeur est voisine des valeurs calculées.

Jusqu'alors, par contre, aucune détermination spectroscopique n'a permis de vérifier la valeur du potentiel d'ionisation de l'électron ($2a_1$). Le calcul de Mulliken donne 32 e.v. Ceux d'Ellison et Shull, 37,4 ou 36,2 e.v. La différence provient du fait que

Mulliken considère cette orbitale comme étant de non liaison.

$$2a_1 = 2s$$

tandis qu'Ellison et Shull trouvent qu'elle a un rôle de liaison :

$$2a_1 = 0,208 (\sigma_1) - 0,029 (1s) + 0,845 (2s) + 0,133 (2pz)$$

dans leur calcul complet,

$$2a_1 = 0,25 (\sigma_1) + 0,82 (2s) + 0,12 (2p_z)$$

dans leur calcul approché.

La discontinuité du fond d'absorption que nous observons à 33,5 e.v. est probablement due au passage par ce potentiel d'ionisation. Etant données les approximations théoriques, la valeur de 33,5 e.v. concorde assez bien avec les valeurs calculées. Bien que la valeur observée soit plus proche de celle de Mulliken, on ne peut pas en conclure que la représentation de Mulliken est plus proche de la réalité que celle d'Ellison et Shull. Cet accord supplémentaire entre l'expérience et les calculs de Mulliken et d'Ellison et Shull confirme la représentation de H_2O proposée par ces derniers,

$$(3a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (1b_1)^2 {}^1A_1$$

Dans ce domaine d'énergies, il a été obtenu par impact d'électrons l'apparition d'ions H_2^+ et O^- . Smyth et Mueller observent l'apparition d'ions H_2^+ à 33,5 e.v. et déjà faiblement à des énergies plus basses. Ils l'attribuent au processus :



Mann, Hustrulid et Tate ne voient aucune irrégularité dans la courbe du courant ionique à cette valeur. Par contre les deux groupes d'expérimentateurs observent l'apparition d'ions O^- à 36 volts et l'attribuent à un processus :



Avec des valeurs des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques empruntées à Herzberg [63] et à Mann, Hustrulid et Tate on trouve pour ces processus des énergies de 34 e.v. et 34,5 e.v.

Il est possible que ces processus soient consécutifs ou superposés à l'ionisation de H_2O . Cependant comme leur énergie est supérieure à celle du seuil du continu, il paraît difficile de les rendre responsables de la discontinuité d'absorption.

Les bandes diffuses en dessous de 350 Å peuvent faire supposer que l'ionisation est en réalité une préionisation avec passage par un état quantifié, mais il paraît difficile d'en dire davantage.

Les quelques maxima d'absorption de l'autre côté de la discontinuité peuvent faire partie d'une série de Rydberg aboutissant à l'ionisation, mais il faudrait connaître avec plus de précision la forme de ces bandes pour tenter de se prononcer sur ce point.

* *

Ce travail a été effectué, pour la majeure partie, au Laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne et a été rendu possible grâce au Centre National de la Recherche Scientifique.

C'est pour nous un agréable devoir d'exprimer ici notre reconnaissance à M. le Professeur DARMOIS, Membre de l'Institut, qui nous a accueilli avec bienveillance dans son Laboratoire et a bien voulu diriger nos recherches et à M^{me} CAUCHOIS, Directeur de l'Institut de Chimie Physique, qui a accepté d'être notre parrain au Centre National de la Recherche Scientifique et s'est toujours intéressée à nos travaux. Notre profonde gratitude va également à M. VODAR, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique et Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions pour l'aide et les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous remercions aussi M. DOUCET et M^{me} DARMOIS pour les moyens matériels qu'ils ont mis à notre disposition.

Ce travail a été achevé au Laboratoire du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue et nous remercions également M. GONDET, Directeur, qui a bien voulu nous y accueillir.

Enfin, nous voudrions pouvoir citer tous nos collègues et le personnel du Laboratoire de Physique Enseignement et du Laboratoire des Hautes Pressions pour leur concours et leurs encouragements.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ALEXANDER J. et SCHNEIDER E. E. — *Nature*, 1949, 164, 653.
- [2] ASTOIN N. — *J. Phys. Rad.*, 1951, 12, 695.
- [3] ASTOIN N., JOHANNIN-GILLES A. et VODAR B. — *Comp. Rend.*, 1953, 237, 558.
- [4] AUGER P. — *Ann. Phys.*, 1926, 6, 183.
- [5] AUMONT R. — *Rev. Gen. Elect.*, 1950, 59, 175.
- [6] BALLARD S. S. — « Optical Instruments » (London Conference), 1950, 233.
- [7] BALLARD S. S., COMBES L. S. et MACCARTHY K. A. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, 42, 684.
- [8] BANNING H. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1942, 32, 98.

- [9] BARTHOLOMÉ E. et CLUSIUS K. — *Z. Physik. Chem.*, 1935, B 28, 175.
- [10] BATES D. et NICOLET M. — *J. Geo. Res.*, 1950, 55, 301.
- [11] BAUPLÉ R., GILLES A., ROMAND J. et VODAR B. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, 40, 788.
- [12] BAUR E. — *Z. Physik. Chem.*, 1908, 63, 683.
- [13] BAUR E. et REBMANN A. — *Helv. Chim. Acta.*, 1921, 4, 256.
- [14] BAUR E. et NEUWEILER C. — *Helv. Chim. Acta.*, 1927, 10, 901.
- [15] BAYLISS N. S. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, 168, 551.
- [16] BENOIST S. — *Comp. Rend.*, 1954, 238, 883.
- [17] BOMKE H. — *Physik. Z.*, 1936, 37, 222.
- [18] BONHOEFFER K. F. et HARTECK P. — *Grundlagen des Photochemie*. 1933. Dresde und Leipzig. Theodor Steinkopf.
- [19] BONHOEFFER K. F. et REICHARDT. — *Z. Phys. Chem.*, A. 1928, 139, 75. *Z. Elektrochem.*, 1928, 34, 652.
- [20] BRIX P. et HERZBERG G. — *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 2240.
- [21] BURK D. et HOBBY G. — *Science*, 1954, 120, 640.
- [22] CASLER R., PRINGSHEIM et YUSTER P. — *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1564.
- [23] CASSEL E. J. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, 153, 534.
- [24] COOLIDGE A. S. — *Phys. Rev.*, 1932, 42, 189.
- [25] COULSON C. A. — *Valence*, Clarendon Press. Oxford, 1952.
- [26] DARMOIS E., BAUPLÉ R., GILLES A. et ASTOIN N. — *Comp. Rend.*, 1950, 230, 1851.
- [27] DELBECQ C. J. et PRINGSHEIM P. — *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 794.
- [28] DELBECQ C. J., PRINGSHEIM P. et YUSTER P. — *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 574.
- [29] DENNISON D. M. et DARLING B. T. — *Phys. Rev.*, 1940, 57, 128.
- [30] DOUCET J. — *Thèse*. Paris, 1944.
- [31] DUNOYER L. — *Technique du vide*. Presse Universitaires de France. Paris, 1924.
- [32] DUPUY H. — *Ann. Physique*, 1945, 20, 177.
- [33] DUSHMAN S. — *Scientific foundations of vacuum technique*. John Wiley and Sons. New-York, 1949.
- [34] DWYER R. J. et OLDENBERG O. — *J. Chem. Phys.*, 1944, 12, 351.
- [35] EDER J. — *Photochemie. Ausführliches Handbuch der Photographie*. Knapp. Halle, 1906.
- [36] ELLISON F. O. et SHULL H. — *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1420.
- [37] ELSASSER W. M. — *Astrop. J.*, 1938, 87, 497.
- [38] FÉRY C. — *J. Phys.*, 1910, 9, 762.
- [39] FIQUET F. et BERNAS A. — *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 47.
- [40] FOEX M. et JOHANNIN-GILLES A. — *Comp. Rend.*, 1953, 237, 1668.
- [41] FRANCK J. et WOOD R. W. — *Phys. Rev.*, 1934, 45, 667.
- [42] FREED S., MACMURRAY M. L. et ROSENBAUM E. J. — *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 853.
- [43] GAVIOLA E. et WOOD R. W. — *Phil. Mag.*, 1928, 6, 1191.
- [44] GEISMANN H. — *Physik. Z.*, 1943, 44, 268.
- [45] GIBSON G. E., RICE O. K. et BAYLISS N. S. — *Phys. Rev.*, 1938, 44, 195.
- [46] GILLES A. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1950, 11, 513.
- [47] GILLES A. et JOHANNIN P. — *J. Phys. Rad.*, 1952, 13, 170.
- [48] GILLES A. et JOHANNIN P. — *J. Phys. Rad.*, 1952, 13, 109.
- [49] GILLES A., BAUPLÉ R., ROMAND J. et VODAR B. — *Comp. Rend.*, 1949, 229, 876.
- [50] GILLES A. — *Comp. Rend.*, 1952, 234, 822.
- [51] GILLES A. — *J. Phys. Rad.*, 1952, 13, 247.
- [52] GILLES A. et VODAR B. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, 42, 783.
- [53] GLASNER A. et TOMPKINS F. C. — *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1817.
- [54] GOODEVE C. F. et STEIN N. O. — *Trans. Farad. Soc.*, 1931, 27, 393.
- [55] GUÉRIN H. — *Rev. Gén. Sciences*, 1937.
- [56] HAÏSSINSKY H. et MAGAT M. — *Comp. Rend.*, 1951, 233, 954.
- [57] HARRISON G. — *Rev. Sc. Inst.*, 1934, 5, 149.
- [58] HARRISON, CEDERHOLM, COFFIN. — *O.N.K. Final Report*. Mount. Holyoke College, 1951, 21, 1949.
- [59] HEATH D. F. et LINNETT J. W. — *Trans. Farad. Soc.*, 1948, 44, 556.
- [60] HEITLER W. et LONDON F. — *Zeit. F. Phys.*, 1927, 44, 455.
- [61] HENNING. — *Ann. der. Phys.*, 1932, 13, 599.
- [62] HERZBERG G. — *Zeit. f. Phys.*, 1929, 57, 601.
- [63] HERZBERG G. — *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of diatomic molecules*. D. Van Nostrand Company. New-York, 1950.
- [64] HERZBERG G. — *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules*. D. Van Nostrand Company. New-York, 1950.
- [65] HOPFIELD J. — *Phys. Rev.*, 1950, 77, 560.
- [66] HULTHÉN E. — *Zeit. f. Phys.*, 1925, 32, 32.
- [67] HUND F. — *Zeit. f. Phys.*, 1928, 51, 759.
- [68] HUND F. — *Zeit. f. Phys.*, 1931, 73, 24. *Zeit. f. Phys.*, 1932, 74, 429.
- [69] JOHANNIN-GILLES A. et VODAR B. — *Rev. d'opt.*, 1953, 32, 39.
- [70] JOHANNIN-GILLES A. — *Comp. Rend.*, 1953, 236, 676.

- [71] JOHANNIN-GILLES A. — *Comp. Rend.*, 1953, **236**, 345.
- [72] JOHANNIN-GILLES A. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 192.
- [73] JOHANNIN-GILLES A. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 223.
- [74] JOHANNIN-GILLES A. et JOHANNIN P. — *Comp. Rend.*, 1954, **239**, 1470.
- [75] JOHANNIN-GILLES A. et JOHANNIN P. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 162.
- [76] JOHANNIN-GILLES A. et JOHANNIN P. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 236.
- [77] JOHANNIN-GILLES A. — *Comp. Rend.*, 1955, **240**, 1523.
- [78] JOHNSON B. K. — *Proc. Phys. Soc.*, 1944, **53**, 258.
- [79] JUSTI et LÜDER. — *Forschung. Ingen. (Ausgabe der V.D.I.)*, 1931, **A 2**, 117. **A 5**, 130. 1935, **A 6**, 209.
- [80] KING L. D. P. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 83.
- [81] KIRSHENBAUM I. — *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*. MacGraw-Hill Company, New-York, 1951.
- [82] KLUMB H. et HEASE Th. — *Z. Techn. Physik.*, 1932, **13**, 372.
- [83] LAIDLER K. J. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1740.
- [84] LANDOLT-BORNSTEIN. — *Phys. Chem. Tabellen*.
- [85] LEACH S. — *Comp. Rend.*, 1949, **228**, 1006.
- [86] LEIFSON S. W. — *Ast. Journal*, 1926, **63**, 73.
- [87] LENNARD-JONES J. E. — *Trans. Farad. Soc.*, 1929, **25**, 601.
- [88] LEWIS G. N. et MACDONALD R. T. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3057.
- [89] LEWIS B. et VON ELBE G. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **57**, 612.
- [90] LEY. ARENDS. — *Z. Phys. Chem.*, 1929, **6**, 240.
- [91] LONG E. A. et KEMP J. D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1829.
- [92] LOZIER W. W. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1417.
- [93] MACKAY C. A. — *Phys. Rev.*, 1924, **24**, 319.
- [94] MANN M. M., HUSTRULID A. et TATE J. T. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 340.
- [95] MARMO F. F. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 1186.
- [96] MATHIEU J. P. — *Spectres de vibration et Symétrie des molécules et des cristaux*. Hermann et C^{ie}, Paris, 1945.
- [97] MAYENCE J. — *Thèse*. Paris, 1950.
- [98] MAYER M. H. et SKLAR A. L. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
- [99] MECKE. — *Trans. Farad. Soc.*, 1931, **27**, 369.
- [100] MENZIÈS A. C. et MILLS H. R. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **148**, 407.
- [101] MILES F. T. et MENZIÈS A. C. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1067.
- [102] MULLIKEN R. S. — A) *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 55. B) *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 49. C) *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 751. D) *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 279. E) *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 492. F) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 375. G) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 506. H) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 514. I) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 517. J) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 564. K) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 573. L) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 586. M) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 635. N) *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 720. O) *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 497. P) *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 675.
- [103] MULLIKEN R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 782.
- [104] NAGAMIYA T. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 358.
- [105] NIELSEN J. R., THORNTON V. et DALE E. B. — *Rev. Mod. Phys.*, 1944, **16**, 307.
- [106] NIIRA K. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 193.
- [107] NIIRA K. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1953, **8**, 630.
- [108] NIWA K. et SHIMAZAKI E. — *J. Faculty Sci. Hokkaido. Imp. Univ. Ser. III*, 1940, **3**, 35.
- [109] OLDENBERG O. et RIEKE F. F. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 439. *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 485.
- [110] PAULING L. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1928, **14**, 359.
- [111] PAULING L. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1367.
- [112] PAULING L. et WILSON E. B. — *Introduction to quantum mechanics*. Mac Graw-Hill Book Company. New-York, 1935.
- [113] PAULING L. — *Nature of the chemical bond*. Cornell University Press. Ithaca. New-York, 1948.
- [114] PO LEE et WEISSLER G. L. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1952, **42**, 214. *Ast. Journal*, 1952, **115**, 570.
- [115] POPLE J. A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **202**, 323.
- [116] POPLE J. A. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2234.
- [117] POWELL W. M. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 154.
- [118] PRICE W. C. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 146.
- [119] PRICE W. C. et SUGDEN. — *Trans. Farad. Soc.*, 1948, **44**, 108.
- [120] PULLMAN B. et PULLMAN A. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*. Masson, Paris, 1952.
- [121] RATHENAU G. — *Zeit. f. Phys.*, 1934, **87**, 32.
- [122] RAYLEIGH J. — *Phil. Trans.*, 1901, **A 196**, 208.
- [123] RAYLEIGH J. — *Z. Physik. Chem.*, 1901, **37**, 713.
- [124] RIESENFELD E. M. et CHANG T. L. — *Z. Physik. Chem.*, 1936, **B 33**, 120.
- [125] ROMAND J. — *Thèse*. Paris, 1948.
- [126] ROOTHAAN C. C. J. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 1.
- [127] SANDERS T. H., SCHAWLOW A. L., DOUSMANIS G. C. et TOWNES C. M. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 245.
- [128] SCHNEIDER E. G. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 341.
- [129] SCHRAUB A. — *Physik. Zeit.*, 1942, **43**, 64.
- [130] SEITZ F. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 529.

- [131] SENFTLEBEN H. et REHREN I. — *Zeit. f. Phys.*, 1926, **37**, 529.
- [132] SERNESSE S. — Diplôme d'Etudes supérieures. Paris, 1952.
- [133] SERVANT R. — *Ann. Phys.*, 1939, **12**, 424.
- [134] SICHLING K. — *Z. Physik. Chem.*, 1911, **77**, 20.
- [135] SIMON A. et FEHER F. — *Zeits. Elektrochemie*, 1929, **32**, 162.
- [136] SLATER J. C. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1109.
- [137] SMYTH H. D. et MUELLER D. W. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 116.
- [138] SMYTH L. G. et BLEAKNEY W. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 883 A.
- [139] SYRKIN Y. K. et DYATKINA M. E. — Structure of molecules and the Chemical bond. Butterworths Scientific Publications. London, 1950.
- [140] TAYLOR J. H., BENEDICT W. S. et STRONG J. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 528.
- [141] TERENIN A. et NEUJMIN H. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 436.
- [142] TERRIEN J. — *Rev. Opt.*, 1936, **15**, 258.
- [143] TERRIEN J. et DESVIGNES F. — *Rev. Opt.*, 1948, **27**, 451.
- [144] TROMBE F. et FOEX M. — III^e Congrès International d'électrothermie. Paris, 1953, p. 1203.
- [145] TSUCHIYA T. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1784.
- [146] TSUKAMOTO K. — Thèse. Paris, 1927.
- [147] UCHIDA Y. et YAGI H. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 109.
- [148] UCHIDA Y., UETA H. et NAKAI Y. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1951, **6**, 107.
- [149] VAN VLECK J. H. et CROSS P. C. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 357.
- [150] VILLARS D. S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **551**, 237.
- [151] VILLARS D. S. et CONDON E. U. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1028.
- [152] VODAR B. — Thèse. Paris, 1944.
- [153] VODAR B., FREYMANN R. et YEOU TA. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 349.
- [154] VOGEL H. W. — *Ann. Phys.*, 1863, **119**, 407.
- [155] WAHL M. H. et UREY H. C. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 411.
- [156] WALSH A. D. — *J. Chem. Soc. London*, 1953, 2260.
- [157] WATANABE K. et MURRAY ZELIKOFF. — *J. Op. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 753.
- [158] WATANABE K., INN E. C. Y. et MURRAY ZELIKOFF. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 359.
- [159] WEISS J. — *Nature*, 1944, **153**, 748.
- [160] WEISSLER G. L. — Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège, 1952. Tome XII. Fas. I, II.
- [161] WILKINSON P. G. et JOHNSTON H. L. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 190.
- [162] WILSON R. R. — *Rev. Sc. Instr.*, 1941, **12**, 91.
- [163] WOOD R. W. — *Phil. Mag.*, 1925, **50**, 774.
- [164] YARWOOD J. — High Vacuum Technique, 1948. Butler and Tanner, London.
- [165] YOKOTA R. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 222.
- [166] YOKOTA R. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1952, **7**, 315.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATION DE LA DIFFRACTION DES NEUTRONS A L'ÉTUDE DE L'ANTIFERROMAGNÉTISME

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} Mai 1955

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur, Robert LÉVY.

Vu et Permis d'imprimer :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Vice-Président du Conseil de
l'Université,

J. HIPPOLYTE

